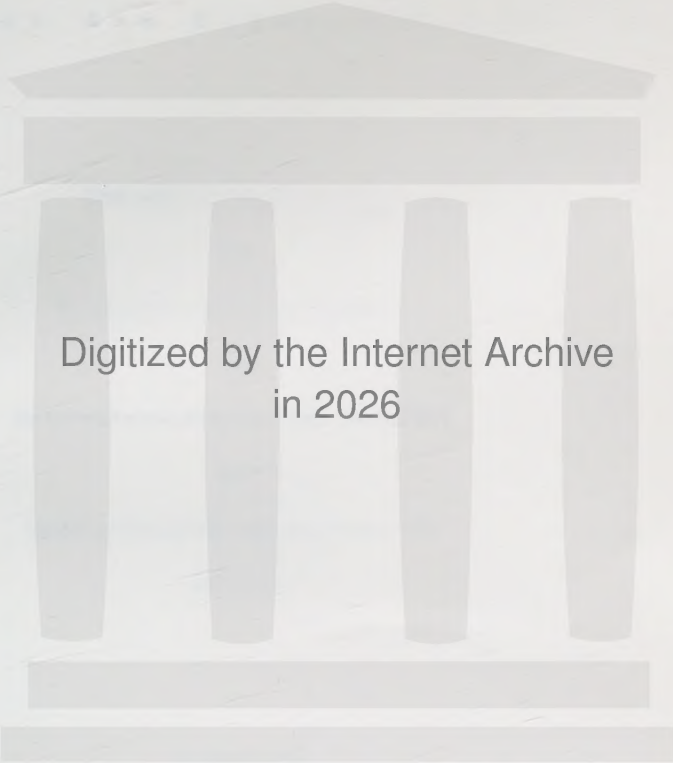


ÜBER 1.2.4-TRIAZAFULVENE
UND ÜBER EINEN
ABBAU DES TETRAZOLRINGS

Reiner Ramert

1974



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551921_0008

Über 1.2.4-Triazafulvene
und über einen
Abbau des Tetrazolringes

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
der
Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt
von
Reiner Ramert
aus
Berlin-Lichterfelde

1974



1. Berichterstatter: Prof. Dr. H. Behringer

2. Berichterstatter: Prof. Dr. G. Binsch

Tag der mündlichen Prüfung: 22. Mai 1974

Meinen Eltern

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung und unter Leitung von

Herrn Professor Dr. Hans B e h r i n g e r

im Institut für Organische Chemie der Universität München
in der Zeit von Dezember 1966 bis Juli 1973 durchgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer danke ich herzlich für die stets
erwiesene Unterstützung und hilfreiche persönliche Förderung.

Herrn Professor Dr. G. Binsch bin ich für die freundliche
Übernahme des Korreferates zu Dank verpflichtet.

Für die Anfertigung der Analysen und Aufnahme der
Spektren bin ich den Damen und Herren des Mikro-
analytischen und Physikalischen Labors dankbar.

Ferner gilt mein Dank auch meinen Kollegen im Arbeitskreis
für zahlreiche anregende Diskussionen.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
A. Einleitung und Problemstellung	1
B. Untersuchungen in der Triazolreihe	3
I. Synthesen des Diphenyl-[3-phenyl-1.2.4-triazolyl-(5)]-carbinols	3
1. Verschiedene Methoden	3
2. N-Diphenylacetyl-thiobenzamid	5
3. N-Methyl-N-(bzw. S)-(2.2-diphenyl-1-diphenyl acetoxy-vinyl)-thiobenzamid	11
II. Synthesen mit 3-Phenyl-1-benzyl-1.2.4-triazol	16
1. Darstellung von 3-Phenyl-1-benzyl-1.2.4-triazol	16
2. Strukturbeweis für 3-Phenyl-1-benzyl- 1.2.4-triazol	19
3. Diaryl-[3-phenyl-1.2.4-triazolyl-(5)]-carbinole	20
4. Indirekter Strukturbeweis für 3-Phenyl-1-benzyl- 1.2.4-triazol	26
5. 3-Hydroxymethyl-5-phenyl-1.2.4-triazol	27
6. Derivate der 3-Phenyl-1.2.4-triazol-5-carbonsäure	28
III. Versuche zur Darstellung von 1.2.4-Triazafulvenen	33
1. Allgemeines	33
2. Umsetzungen mit Diphenyl-[3-phenyl-1.2.4-triazolyl-(5)]-carbinol	33
3. Umsetzungen mit Bis-(4-methoxyphenyl)- [3-phenyl-1.2.4-triazolyl-(5)]-carbinol	35

	Seite
4. Umsetzungen mit Bis-(4-dimethylaminophenyl)- [3-phenyl-1.2.4-triazolyl-(5)]-carbinol	36
IV. Elektronenspektren der Diaryl-[3-phenyl- 1.2.4-triazolyl-(5)]-methyl-Kationen	38
1. Struktur - Protonierungsgrad	38
2. Deutung der Spektren	40
V. Elektronenspektren der 1.2.4-Triazafulvene	45
1. Methodik und Ergebnisse	45
2. Gegenüberstellung 1.2.4-Triazafulvene - Fuchsons	48
a) Substituenteneffekte	48
b) Solvatochromie	50
c) Halochromie	51
VI. Ditriazolo[2.3-a:2'.3'-d]pyrazine - Dimere der 1.2.4-Triazafulvene	52
1. Allgemeines	52
2. Dimeres und Hydrate des oligomeren Triphenyl-1.2.4-triazafulvens	54
3. 5.5.10.10-Tetrakis-(4-methoxyphenyl)-3.8- diphenyl-ditriazolo[2.3-a:2'.3'-d]pyrazin	57
4. 5.5.10.10-Tetrakis-(4-dimethylaminophenyl)- 3.8-diphenyl-ditriazolo[2.3-a:2'.3'-d]pyrazin	58
5. Spektrale Befunde	58
a) Elektronenspektren	58
b) Massenspektren	60
c) PMR-Spektren - Strukturargumente	62
VII. Cycloadditionen der 1.2.4-Triazafulvene	64
1. Allgemeines	64

	Seite
2. Addukte mit Dicyclohexylcarbodiimid	65
3. Addukte mit Bis-(4-nitrophenyl)-carbodiimid	67
4. Strukturbeweis und spektrale Eigenschaften der Cycloaddukte	70
5. Umsetzungen mit 1-Diäthylaminopropin	75
C. Untersuchungen in der Tetrazolreihe	76
1. Allgemeines	76
2. Synthese substituierter 5-Aminotetrazole	78
3. Abbauprobieren	80
4. Abbau von 5.5'-Azotetrazol	85
D. Zusammenfassung	89
E. Experimenteller Teil	92
I. Vorbemerkungen	92
1. Geräte zur Bestimmung physikalischer Daten	92
2. Reinigung der Lösungsmittel	92
3. Arbeiten unter Luftausschluss	93
4. Chromatographische Methoden	93
5. Identifizierung bekannter Substanzen	93
II. 1.2.4-Triazole	94
1. Darstellung von Diphenyl-[3-phenyl-1.2.4- triazolyl-(5)]-carbinol	94
a) Diphenyl-[3-phenyl-1.2.4-triazolyl-(5)]-methan	94
b) N-Diphenylacetyl-thiobenzamid	94
c) N-Methyl-N(bzw. S)-(2.2-diphenyl- 1-diphenylacetoxy-vinyl)-thiobenzamid	100

	Seite
2. Synthesen mit 3-Phenyl-1-benzyl-1.2.4-triazol	103
a) Darstellung und Strukturbeweis von 3-Phenyl-1-benzyl-1.2.4-triazol	103
b) 3-Phenyl-1-benzyl-1.2.4-triazolyl-(5)-carbinole	108
c) 3-Phenyl-1.2.4-triazolyl-(5)-carbinole	114
d) Substituierte 3-Phenyl-1.2.4-triazolyl-(5) - methane	118
e) 3-Phenyl-1.2.4-triazol-(5)-carbonsäure-derivate	123
3. Versuche zur Darstellung der 1.2.4-Triazafulvene	131
a) aus Diphenyl-[3-phenyl-1.2.4-triazolyl-(5)]-carbinol	131
b) aus Bis-(4-methoxyphenyl)-[3-phenyl-1.2.4-triazolyl-(5)]-carbinol	136
c) aus Bis-(4-dimethylaminophenyl)-[3-phenyl-1.2.4-triazolyl-(5)]-carbinol	137
4. Dimere der 1.2.4-Triazafulvene	140
a) Dimeres und Hydrate des oligomeren Triphenyl-1.2.4-triazafulvens	140
b) 5.5.10.10-Tetrakis-(4-methoxyphenyl)-3.8-diphenyl-ditriazolo[2.3-a:2'.3'-d]pyrazin	143
c) 5.5.10.10-Tetrakis-(4-dimethylaminophenyl)-3.8-diphenyl-ditriazolo[2.3-a:2'.3'-d]pyrazin	146
5. Cycloaddukte der 1.2.4-Triazafulvene	147
a) mit Dicyclohexylcarbodiimid	147
b) mit Bis-(4-nitrophenyl)-carbodiimid	151
c) Umsetzungen mit 1-Diäthylaminopropin	156

	Seite
III. Tetrazole	159
1. Synthese substituierter 5-Aminotetrazole	159
a) 5-(2.4-Dinitranilino)-tetrazol	159
b) Versuche zur Darstellung von 5-(4-dimethyl-aminophenyl)-aminotetrazol	160
c) 5-[Bis-cyclohexenyl-(1)]-aminotetrazol	161
2. Abbauversuche	162
a) mit 5-Anilinotetrazol	162
b) Abbauversuche mit 5-(4-Toluolsulfonyl)-aminotetrazol	166
3. 5-Azotetrazol-Verbindungen	168
a) Versuche mit 5.5'-Azotetrazol	168
b) Versuch der Kupplung von Triphenylphosphin mit Tetrazol-(5)-diazoniumchlorid	169
c) Thermolyseversuche mit Tetrazol-(5)-azo-(4-dimethylamino)-benzol	171
F. Literaturverzeichnis	173

A. Einleitung und Problemstellung

Fulvene waren seit ihrer Entdeckung im Jahre 1900¹ Gegenstand zahlreicher präparativer und theoretischer Untersuchungen^{2,3,4}. Während bei den "nicht aromatischen" carbocyclischen Fulvenen die polare Grenzstruktur 1' nur in untergeordnetem Maße⁵ zur Beschreibung des Grundzustandes beiträgt, bewirkt die Einführung von Elektronendonator-Substituenten in 6-Stellung sowohl zunehmende Stabilität, als auch "Aromatizität"^{3,6-11}.



In gleicher Weise wirkt sich die Einführung von Elektronen-acceptor-Substituenten in 1- bis 4-Stellung aus, auch hier im Sinne eines zunehmenden Gewichts polarer Grenzstrukturen^{3,11}.

Auch der Ersatz einer oder mehrerer CH-Gruppen des Fünftringes durch den elektronegativeren Stickstoff trägt zur verstärkten Beteiligung der Grenzformel 1' bei¹², hier im Sinne einer mit steigender Zahl von Stickstoffatomen zunehmenden Tendenz zur Ausbildung des aromatischen Systems der Azole bzw. ihrer Anionen.

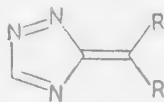
1,4-Diazafulvene als Vertreter dieser Verbindungsklasse wurden erstmals 1965 von H.A.STAAB und W.RÖHR^{12,13} beschrieben. Danach erschienen in rascher Folge weitere Publikationen über Diazafulvene von H.BEHRINGES und U.TÜRCÜ^{14,15} H.J.M.HILL¹⁶ sowie

R.GOMPPER und R.WEISS^{17,18}. In der letztgenannten Arbeit wurden auch die ersten Vertreter der 1- und 2-Azafulvene beschrieben.

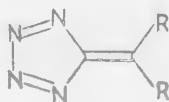
Während 1.2.3.4-Tetrazafulvene von H.BEHRINGER und M.MATNER^{19,20} als Zwischenstufen bei dem Abbau von 5-(α -Halogenalkyl)-tetrazolen diskutiert wurden, waren 1.2.4- und 1.2.3-Triazafulvene zu Beginn dieser Arbeit unbekannt, jedoch erschien kurz vor ihrem Abschluß eine vorläufige Mitteilung von E.M.BURGESS und J.P.SANCHEZ²¹ über Photolysen von in situ erhaltenem Triphenyl-1.2.3- und 1.2.4-triazafulven.

Ein Ziel der vorliegenden Arbeit - Abschnitt B III bis VIII - war die Synthese von 1.2.4-Triazafulvenen und die Untersuchung ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften. In Teil B I und II wird die Darstellung entsprechender Vorstufen beschrieben.

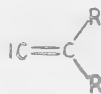
Einerseits sollte gezeigt werden, in welcher Weise die elektrophile Reaktivität in 6-Position beim Übergang von 1.4-Diazafulvenen zu 1.2.4-Triazafulvenen 2 beeinflußt wird und im Zusammenhang damit auch die Änderung von Basizität und Nucleophilie der Fünfring-N-Atome, andererseits konnte man wegen ihrer Stellung zwischen den 1.2-Diaza- und den 1.2.3.4-Tetrazafulvenen 3 einen Hinweis auf die Eigenschaften der letzteren erwarten, insbesondere im Hinblick auf die Eliminierung molekularen Stickstoffs.



2

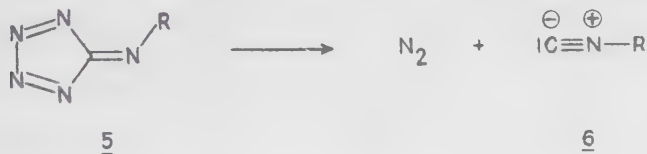


3



4

Teil C der vorliegenden Arbeit beschäftigt sich mit dem Versuch, einen Hinweis auf das Auftreten einer Methylen-carben-Zwischenstufe 4 bei der Eliminierung von Stickstoff aus dem intermediär vermuteten 3 zu erhalten. Ersetzt man nämlich die CR-Gruppe von 3 durch Stickstoff, so entsteht ein 1.2.3.4.6-Pentazafulven 5, welches analog in Stickstoff und ein Isonitril 6 - das Azaisologe der Methylen-carbene - zerfallen sollte.

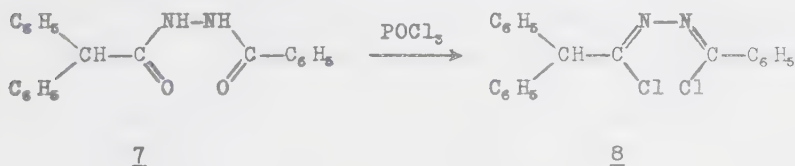


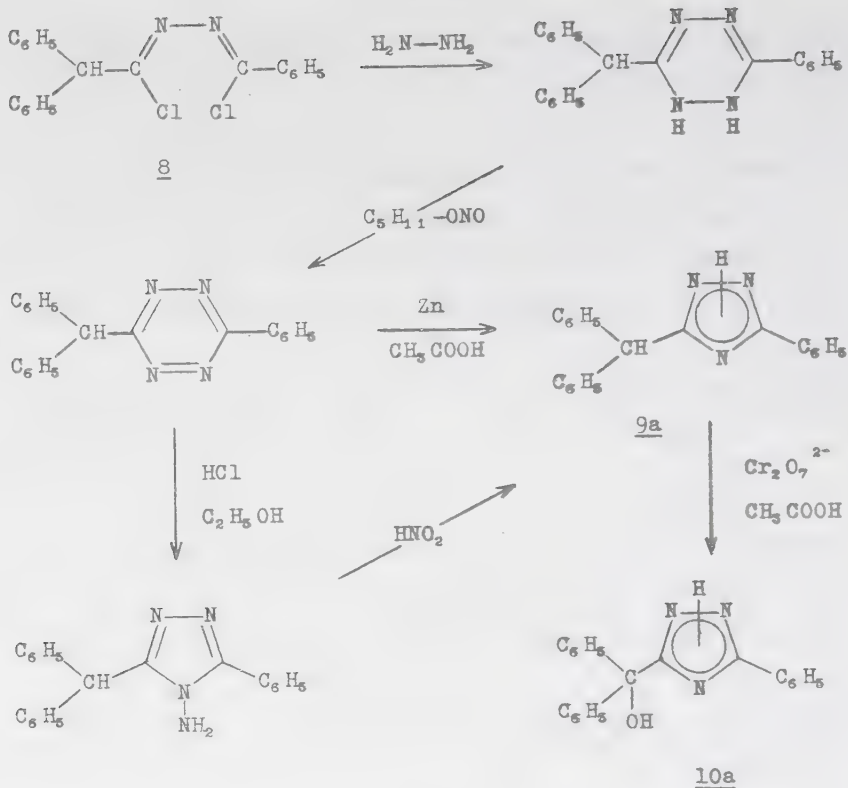
B. Untersuchungen in der 1.2.4-Triazolreihe

I. Synthesen des Diphenyl-[3-phenyl-1.2.4-triazolyl-(5)]-carbinols

1. Verschiedene Methoden

Als Ausgangsmaterial für die Darstellung des Triphenyl-1.2.4-triazafulvens bot sich das von H. ASPELUND²² über eine fünf- bzw. sechsstufige Reaktionsfolge aus 1-Diphenylacetyl-3-benzoylhydrazin 7 erhaltene Diphenyl-[3-phenyl-1.2.4-triazolyl-(5)]-carbinol 10a an.



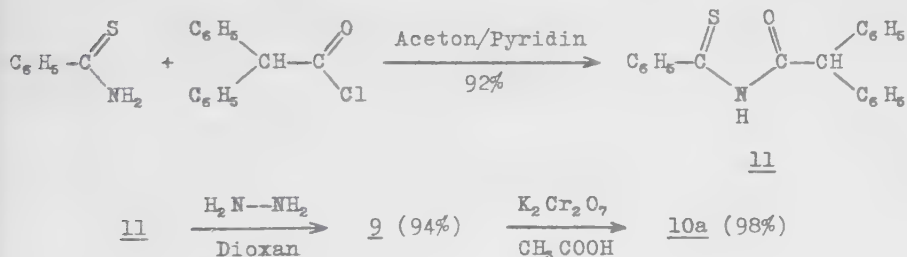


Zur Vereinfachung dieser aufwendigen Methode wurde als erstes versucht, die bekannte Ringschlußreaktion von Bis-Hydrazidchloriden mit Ammoniak^{2,3} auf 8 anzuwenden. Zwar ließ sich diese Reaktion durch Umsetzung von 8 mit chloroformischer Ammoniaklösung im Bombenrohr bei 130° verifizieren, jedoch konnte das Diphenyl-[3-phenyl-1.2.4-triazolyl-(5)]-methan 9a nur in 32-proz. Ausbeute gewonnen werden⁴⁾.

⁴⁾ Vergl. auch Lit.¹⁵

Veränderungen der Reaktionsbedingungen, wie Lösungsmittel, Temperatur und Zeit erbrachten durchwegs schlechtere Ausbeuten.

Die von J.GOERDELER und H.HORSTMANN²⁴ beschriebene Synthese trisubstituierter 1.2.4-Triazole aus N-Acylthioamiden mit Phenylhydrazin erwies sich als Methode der Wahl zur Darstellung von 9a. In Anlehnung an dieses Verfahren konnte 10a in einer Über-Alles-Ausbeute von 85% ausgehend von Thiobenzamid und Diphenylacetylchlorid gewonnen werden ⁺).



N-Diphenylacetyl-thiobenzamid 11 fiel bei der Darstellung als ziegelrote Festsubstanz an. Es soll aufgrund seiner überraschenden Eigenschaften einer genaueren Betrachtung unterzogen werden.

2. N-Diphenylacetyl-thiobenzamid

Umkristallisieren des roten 11a aus Benzol lieferte ein gelbes Produkt 11b, welches sich als lichtempfindlich erwies und langsam in eine dritte, farblose Modifikation 11c überging.

⁺) Nach Abschluß meiner Versuche wiesen E.M.BURGESS und J.P. SANCHEZ²¹, ohne nähere Angabe zu machen, auf eine weitere Darstellungsweise von 10a aus 3-Phenyl-1.2.4-triazol-5-carbonsäuremethylester und überschüssigem Phenyllithium hin.

Alle drei Modifikationen hatten dieselbe Zusammensetzung $C_{21}H_{17}NOS$ und ließen sich mit Hydrazinhydrat in 9 überführen, sie müssen also das Gerüst des N-Diphenylacetyl-thiobenzamids enthalten. Erwartungsgemäß konnten 11a, b und c mit D_2O unkatalysiert deutiert werden.

Tabelle 1 enthält physikalische und IR-spektroskopische Daten der Substanzen 11a, b und c sowie ihrer deuterierten Abkömmlinge 11a', b' und c', aufgenommen im Kaliumbromid-Preßling.

Tabelle 2 enthält die UV-Spektren und Tabelle 3 die aus 1H -Kernresonanzspektren entnommenen Daten.

Tabelle 1: Infrarot-Absorptionsbanden der N-Diphenylacetyl-thiobenzamid-Modifikationen (cm^{-1})

Verb.	Farbe	Schmp. °C	X - H	X - D	C = O	C = S
<u>11a</u>	rot	146	3300	--	1722	1246
<u>11a'</u>	rot	146	--	2440	1712	1243
<u>11b</u>	gelb	152-153	3190	--	1726	1124
<u>11b'</u>	gelb	154-155	--	2380	1719	1120
<u>11c</u>	farblos	153	3380	--	1666 ⁺⁾	--
<u>11c'</u>	farblos	157-158	--	2505	1664 ⁺⁾	--

⁺⁾ Höchstwahrscheinlich handelt es sich hier um eine C=N-Absorption (vergl. Text)

Tabelle 2: Elektronenspektren der N-Diphenylacetyl-thiobenzamid - Modifikationen

<u>11a</u> in Methanol		<u>11b</u> in Methanol		<u>11c</u> in Dioxan	
$\lambda_{\max}$ (nm)	ϵ	$\lambda_{\max}$ (nm)	ϵ	$\lambda_{\max}$ (nm)	ϵ
484	143	484	138	303	530
314 ⁺)	9800	312 ⁺)	8700	260 ⁺)	3300
275	12400	275	10700	254	3700
219 ⁺)	20900	219 ⁺)	17300	218 ⁺)	31800

+) Schulter

Tabelle 3: PMR-Signale der N-Diphenylacetyl-thiobenzamid - Modifikationen in Heptadeuterodimethylformamid

TMS (intern) = 10 τ

Verb.	Temp.	X - H		tert.C - H		aromat.C - H	
	$^{\circ}\text{C}$	τ (s) ⁺)	relat. Fläche	τ (s)	relat. Fläche	τ (m)	relat. Fläche
<u>11a</u>	+ 20	-2,61	1	4,27	1	2,59	15
<u>11b</u>	+ 20	-2,60	1	4,27	1	2,62	15
<u>11c</u>	+ 20	-0,47	1	4,47	1	2,61	15
<u>11a</u>	- 60	-3,29	1	4,20 ⁺)	1	2,50	15
<u>11a</u>	+100	-1,9 ⁺⁺)ca.1		4,28	1	2,64	15
<u>11b</u>	- 60	-3,25	1	4,23	1	2,48	15
<u>11c</u>	+100	-0,22	0,5	4,28	0,5	2,67	15
				4,61	0,5		

+) unscharfes Singulett

++) breites Signal, kaum vom Untergrund zu unterscheiden

Die experimentellen Befunde lassen die Interpretation zu, daß bei 11a und 11b identische Moleküle, aber mit unterschiedlicher Kristallstruktur vorliegen, welche auch in den KBr-Preßlingen erhalten bleibt. Die gelbe Modifikation 11b scheint thermodynamisch am stabilsten zu sein, da sowohl 11a bei etwa 120° als auch 11c bei etwa 150° ohne weitere erkennbare Änderungen irreversibel gelb werden, 11b bei langsamer Kristallisation aus 11a erhalten wird und die Umlagerung in 11c der Lichteinwirkung bedarf.

Diese Dimorphie beobachteten auch J.GOERDELER und H.HORSTMANN²⁴ bei anderen N-Acylthioamiden.

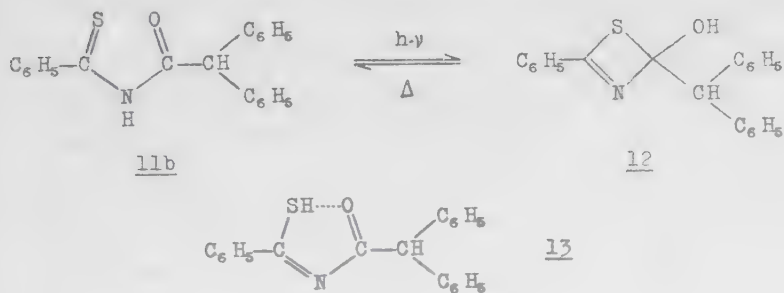
Die Lösungen von 11a und 11b hatten demnach erwartungsgemäß - im Rahmen der Fehlergrenze - identische spektroskopische Eigenschaften.

Die Infrarot-Absorptionen der Carbonyl- und Thiocarbonylgruppen von 11a und 11b zeigen keine Besonderheiten: J.GOERDELER und K.STADELBAUER²⁵ geben für vergleichbare N-Acylthiobenzamide den Bereich der Carbonylabsorptionen von 1680 bis 1730/cm und der Thiocarbonylabsorption von 1130 bis 1215/cm an.

Auch die Elektronenspektren entsprechen den Erwartungen. Für N-Acylthioamide wird die längstwellige UV-Absorption im Bereich von 470 bis 480 nm ($\log \epsilon = 2,3$) gefunden²⁵ und die entsprechende Bande von 11a bzw. 11b liegt bei 484 nm ($\log \epsilon = 2,15$).

Der farblosen Isomeren 11c muß wegen einer anderen Struktur zugeordnet werden. Die gegenüber 11a bzw. 11b stark langwellig verschobene "Carbonyl-Bande" und das Fehlen einer Thiocarbonyl-

absorption im fraglichen Gebiet lassen die Formulierung als 2-Phenyl-4-hydroxy-4-benzhydryl-1,3-thiazet 12 möglich erscheinen. Der auffällige hypsochrome shift in den Elektronenspektren beim Vergleich von 11a bzw. 11b mit 11c korrespondiert mit dieser Struktur, welche von GOERDELER und HORSTMANN²⁴ als Zwischenstufe für die S,N-Acylwanderung postuliert wurde.



Die PMR-Spektren (Tabelle 3) können ebenfalls mit dieser Formulierung interpretiert werden: Durch die Addition der SH-Gruppe von 13 - das über ein Tautomeriegleichgewicht aus 11b hervorgehen kann - an die Carbonylfunktion wird deren abschirmender Effekt auf das tertiäre Proton der Diphenylacetylgruppe aufgehoben. Die diamagnetische Verschiebung des α -Protons deutet auf eine Aciditäts-Minderung hin, welche vermutlich eine schwächere Verbrückung mit dem Solvens bedingt und eine höhere Abschirmung zur Folge hat. Dies kann schlecht mit der Imino-thiolform 13 erklärt werden.

Auch das IR-Spektrum von 11c spricht für die Struktur 12. Die OH-Valenzschwingung wird zwar für Alkohole und Phenole mit intermolekularer Verbrückung im Bereich von 3500 bis 3400 cm

erwartet²⁶, für 11c wird sie bei 3380/cm gefunden, wofür allenfalls noch eine NH-Valenzschwingung in Frage kommt. Bei 11a und 11b können die Banden bei 3300 bzw. 3190/cm wohl nur einer solchen zugeordnet werden. Der X-H-Bande bei 3380/cm kann man danach statt einer NH-Funktion eher eine noch etwas kurzwelliger liegende OH-Absorption zuordnen.

Diese IR-spektroskopischen Befunde sind mit der Struktur 13 für die farblose Modifikation 11c nicht vereinbar: einerseits wird die Lage von SH-Valenzschwingungen für Mercaptane, Thiophenole und Thiolcarbonsäuren im Bereich von 2480 bis 2690/cm angegeben²⁶ und andererseits hat eine Verbrückung über SH-Funktionen darauf nur schwachen Einfluß^{27 28}. Eine solche Wasserstoffbrücke - entsprechend Formel 13 - müßte aber wirksam sein, um die langwellige - bei Säureamiden²⁶ nachweisbare - Verschiebung der Carbonylabsorption um etwa 60/cm gegenüber 11a bzw. 11b zu verstehen. Eine Interpretation der 1666/cm-Bande als C=N-Absorption von 12 liegt dagegen nahe.

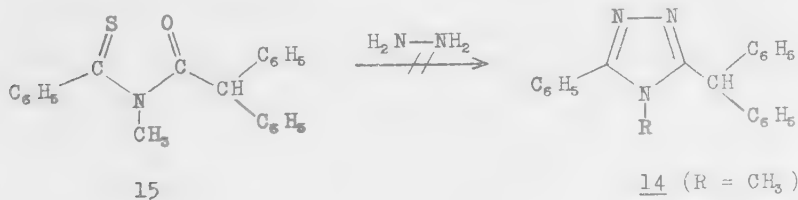
Die Rückreaktion von 12 zu 11a bzw. 11b durch Erhitzen der Lösung in Dimethylformamid wird sowohl mit Hilfe des Hochtemperatur-PMR-Spektrums (vergl. Tabelle 3), als auch mit der präparativen Durchführung bezeugt. Möglicherweise handelt es sich um ein Gleichgewicht, welches bei 100° die Komponenten zu etwa gleichen Teilen enthält. Bei dem Versuch, diese Umwandlung bei höheren Temperaturen (140°) zu studieren, trat Zersetzung unter Dunkelfärbung ein.

Eine genauere Untersuchung der aufgezeigten Probleme war im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich. Da jedoch für Vergleichszwecke die Synthese eines Diphenyl-[4-methyl-3-phenyl-triazolyl-(5)]-methans 14 ($R=CH_3$) wünschenswert erschien, wurde versucht, den oben für Darstellung von 10a skizzierten Syntheseweg mit N-Methylthiobenzamid als Ausgangsmaterial zu beschreiten.

3. N-Methyl-N-(bzw.S)-(2.2-diphenyl-1-diphenylacetoxy-vinyl)-thiobenzamid

Die Umsetzung von N-Methylthiobenzamid mit Diphenylacetylchlorid lieferte je nach Lösungsmittel, Reaktionstemperatur und Base unterschiedliche Ergebnisse. In keinem Fall reagierte das eingesetzte Thioamid vollständig ab; versuchte man durch Erhitzen die Reaktion zu vervollständigen, so wurde das Monoacylierungsprodukt 15 offensichtlich bevorzugt in komplexer Weise weiter verändert.

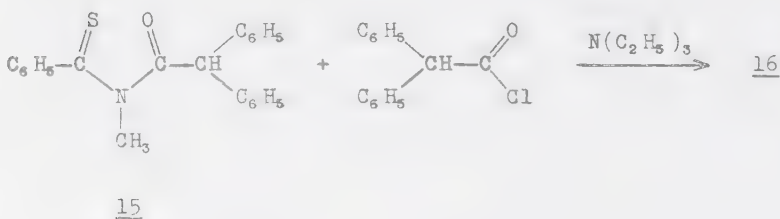
Zwar ließ sich durch Säulenchromatographie ein rotes Öl - vermutlich das gewünschte N-Methyl-N-diphenylacetyl-thiobenzamid 15 - isolieren, es konnte aber nicht zur Kristallisation gebracht werden und wurde deshalb ohne weitere Reinigung und Charakterisierung mit Hydrazinhydrat umgesetzt.

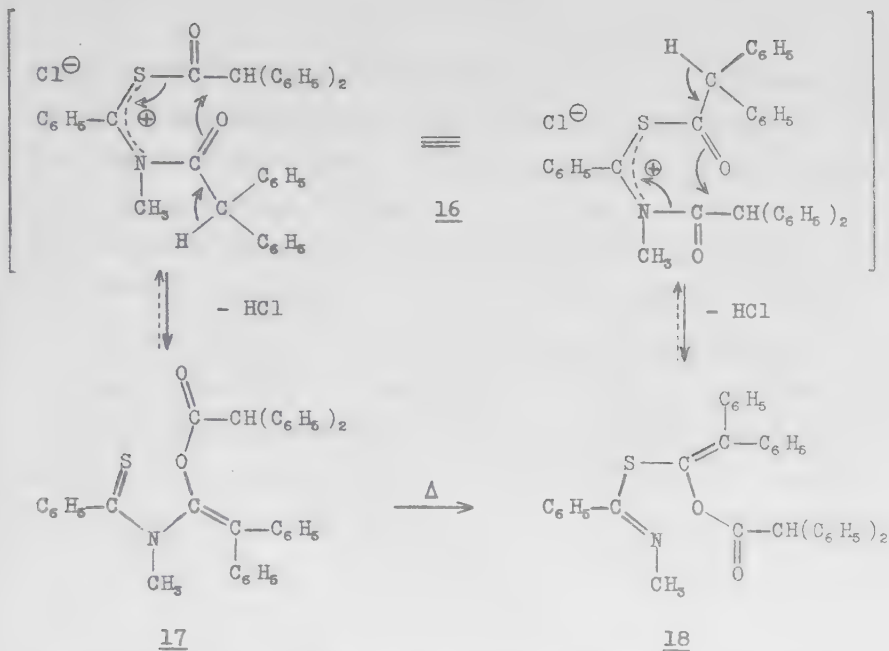


Jedoch konnte kein Triazol 14 sondern nur ein Gemisch aus Diphenylacethydrazid und 3.6-Diphenyl-1.2.4.5-tetrazin isoliert werden.

Diese Produkte sind erklärlich, wenn man 15 als Acylierungsmittel ansieht und das somit zurückgebildete N-Methylthiobenzamid mit Hydrazin über mehrere Zwischenstufen zu einem Dihydrotetrazin reagieren läßt, welches abschließend von Luft-sauerstoff dehydriert wird.

Als Nebenprodukt bei der Darstellung von 15 wurde eine gelbe kristalline Substanz (Schmp. 133°) erhalten, welche zum Hauptprodukt wurde, wenn man das Reaktionsgemisch etwa 2 Stunden rückfließend kochte. Längeres Erhitzen führte zur Entstehung einer farblosen Substanz (Schmp. 147°), welcher nach Elementaranalyse und Molekulargewichtsbestimmungen die gleiche Bruttoformel $C_{36}H_{29}NO_2S$ zukommt. Die Struktur dieser Verbindungen wird durch den Reaktionsverlauf und die spektralen Eigenschaften nahegelegt:





Die Reaktion, welche über eine S-Acylierung²⁴ von 15 verlaufen dürfte, kann über die basenkatalysierte Umlagerung von 16 im Sinne der angedeuteten Valenzverschiebungen formuliert werden. Dabei sollen die angegebenen Elektronenshifts nicht eine Synchronreaktion symbolisieren, sondern den Gesamtverlauf ohne Berücksichtigung wahrscheinlicher Zwischenstufen demonstrieren.

Die im Schema formulierte Umlagerung von 17 zum N-Methyl-S-(2,2-diphenyl-1-diphenylacetoxy-vinyl)-imidazolidin 18 ist analog zu verstehen.

Die gelbe Verbindung 17 muß aufgrund des Elektronenspektres ($\lambda_{\text{max}} = 418 \text{ nm}$, $\epsilon = 210$) und einer IR-Absorptionsbande bei $1062/\text{cm}$ eine Thiocarbonylfunktion enthalten. Weiterhin ist aus dem Infrarotspektrum von 17 das Vorhandensein einer

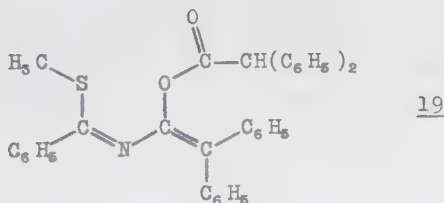
Carbonylgruppe zu erkennen, deren Absorptionsbande (bei 1770/cm) etwas kürzerwellig als für Ester aliphatischer Carbonsäuren angegeben liegt, aber zwanglos einer Vinylestergruppierung zugeordnet werden kann²⁵. Gestützt wird diese Ansicht durch das Signal nur eines tertiären Protons (5,13 τ) im PMR-Spektrum, obwohl die Verbindung den Diphenylacetylrest zweimal enthält.

Die farblose Verbindung 18 zeigt im Infrarotspektrum eine Carbonylabsorption mit identischer Frequenz wie bei 17, keine Thiocarbonylbande mehr, aber eine zusätzliche neue Absorptionsbande bei 1700/cm, welche der C=N-Gruppe zugeordnet werden kann. Das PMR-Spektrum zeigt ebenfalls nur ein tertiäres Proton (4,92 τ).

Als weitere Stütze der Strukturen 17 bzw. 18 kann die Lage der PMR-Signale für die Methylprotonen (6,44 bzw. 7,09 τ) angesehen werden. Bei 17 wird der diamagnetische Anisotropie-Effekt sowohl der C=S-Funktion als auch der C=C-Doppelbindung (aber vermutlich auch ein feldschwächender Effekt der cis-ständigen Phenylgruppe, welche aus der Molekülebene herausgedreht sein dürfte) wirksam sein, während bei 18 vielleicht nur noch die C=N-Doppelbindung, wenn auch in unmittelbarer Nachbarschaft, in Betracht zu ziehen ist. Vergleichsweise liegen die Methylprotonesignale von N,N-Dimethylthiobenzamid²⁹ bei 5,25 bzw. 5,85 τ . Über die Lage des Signals der tertiären Protonen kann wegen der ungeklärten konformativen Verhältnisse keine Aussage gemacht werden.

Als weitere an sich wenig wahrscheinliche Struktur für die farblose Substanz käme noch das S-Methyl-N-(2.2-diphenyl-1-diphenylacetoxo-vinyl)-thiobenzamid 19, welches durch eine

unter diesen Bedingungen nie beobachtete (N→S)-Methylwanderung aus 17 hervorgehen könnte, in Betracht. Für diese Struktur gilt ein Teil der obigen Argumente. Gegen diese Formel spricht allerdings zum einen die Lage des PMR-Signales für die Methylprotonen ($\tau = 7,09$), welche beispielweise für Thiolessigsäuremethylester³⁰ bei 7,72 τ angegeben wird, zum anderen ließ sich bei der Spaltung mit äthanolischer Kalilauge nur Diphenylsigsäure und N-Methyl-thiobenzamid, nicht aber Methylmercaptan - oder (bei S-Methylspaltung) Thiobenzamid bzw. Benzamid - nachweisen.



Zur Beurteilung der unterschiedlichen Bildungsgeschwindigkeit von 17 und 18 ist zu berücksichtigen, daß einerseits das α -Proton der Thioesterfunktion eine höhere Acidität als das der Säureamidfunktion aufweisen dürfte und andererseits die elektrophile Aktivität der Thioester-Carbonylgruppe höher ist, als die einer Amid-Carbonylgruppe. Damit sollte, sofern nicht die Deprotonierung geschwindigkeitsbestimmend ist, dem nucleophilen Angriff auf die Säureamidfunktion die höhere Aktivierungsenergie zuzuordnen sein. Die langsame Bildung von 17 wird damit verständlicher, nicht jedoch der Grund für die offensichtlich höhere thermodynamische Stabilität von 18 gegenüber 17.

Erwartungsgemäß führte die Umsetzung von 17 und auch 18 mit Hydrazinhydrat - wie schon bei 15 beobachtet - nicht zu einem Triazol 14, sondern zu Diphenylacethydrazid als Hauptprodukt.

II. Synthesen mit 3-Phenyl-1-benzyl-1.2.4-triazol

1. Darstellung von 3-Phenyl-1-benzyl-1.2.4-triazol

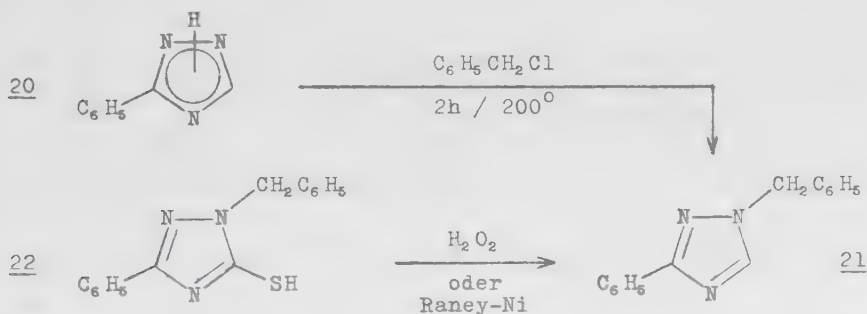
Da die oben (vergl. S.5) beschriebene Methode zur Darstellung von 10a nicht allgemein anwendbar ist - so konnte ein analoges Triazol ausgehend von Bis-(4-methoxyphenyl)-acetylchlorid nur in 19-proz. Ausbeute und von Bis-(4-dimethylaminophenyl)-essigsäure nicht einmal das benötigte Säurechlorid gewonnen werden - mußte nach weiteren Darstellungsverfahren gesucht werden.

H.A.STAAB, W.ROHR und R.SWOBODA¹² beschreiben bei der Synthese von 1.4-Diazafulvenen ein Verfahren für die Darstellung geeigneter Imidazolderivate, welches von 1-Benzyl-4.5-diphenylimidazol ausgeht. Dieses wird mit n-Butyllithium in 2-Stellung deprotoniert, an Benzophenon addiert und die Benzylgruppe mit Hilfe von Natrium in flüssigem Ammoniak abgespalten.

Für eine analoge Reaktionsfolge zur Darstellung von 10a und verwandten Triazolen wurde ein, zu diesem Zeitpunkt noch nicht in der Literatur beschriebenes, 3-Phenyl-N-benzyl-1.2.4-triazol benötigt. Als einfachste Methode für dessen Synthese bot sich die Benzylförmung des leicht zugänglichen⁺⁾

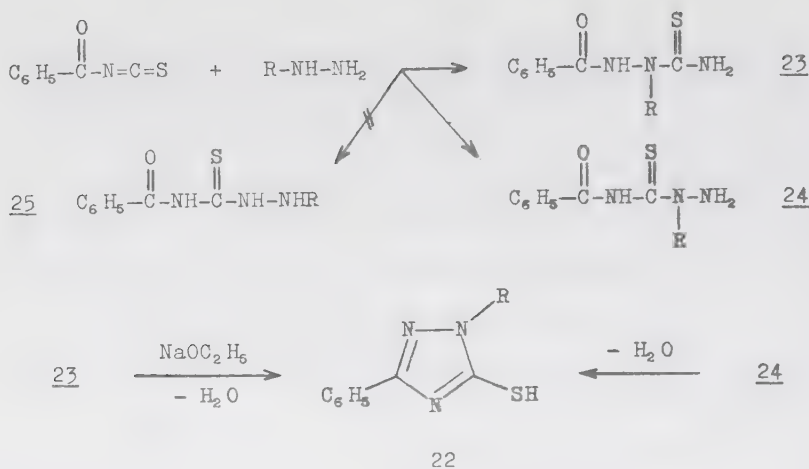
⁺⁾ Die bei E.HOGGARTH³¹ angegebene Ausbeute konnte durch Verbesserung eines Verfahrensschrittes wesentlich gesteigert werden.

3-Phenyl-1.2.4-triazols 20³¹ mit Benzylchlorid an. Da diese Reaktion aber erst bei 200°, also oberhalb des Siedepunktes von Benzylchlorid (179°) genügend rasch verläuft, muß sie in einem Druckgefäß - bei kleineren Ansätzen im Bombenrohr, bei größeren im "Stierhoden" - durchgeführt werden.



Eine weitere Möglichkeit zur Darstellung von 21 bestand in der Entschwefelung des von G.J.DURANT und S.KLINE³² aus Benzylhydrazin und Benzoylisothiocyanat erhaltenen 5-Mercapto-3-phenyl-1-benzyl-1.2.4-triazols 22. Da die oxydative Entschwefelung mit Wasserstoffperoxyd in Eisessig der Reduktion mit Raney-Ni in Äthanol vorzuziehen ist³¹, wurde sie auf 22 angewendet und ergab 21 in 72-proz. Ausbeute.

Allerdings mußte die für 22 angegebene Struktur³² wegen des von den Autoren diskutierten Bildungsweges und des für die Zuordnung maßgebenden Analogieschlusses zumindest unsicher erscheinen. Folgender Reaktionsablauf wird von ihnen als wahrscheinlichster bezeichnet und für Methyl- und Benzylhydrazin gleichartig verlaufend angenommen³⁴:



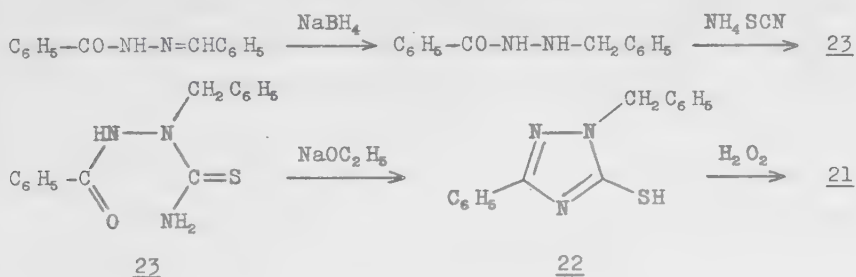
Teils benzoyliert das Benzoylisothiocyanant das Alkylhydrazin am unsubstituierten Stickstoffatom zu dem, unter den Reaktionsbedingungen stabilen, 1-Benzoyl-2-alkylthiosemicarbazid 23 und teils addiert sich das gleiche Zentrum des Alkylhydrazins an das Heterocumulen zum 4-Benzoyl-2-alkylthiosemicarbazid 24, welches aber sofort unter Wasserabspaltung zu 22 weiter reagiert. 23 kann durch Kochen mit Natriumäthylat in Äthanol ebenfalls in 22 umgewandelt werden. Die Autoren konnten für 22 (R = CH₃) die Struktur durch Entschwefelung und Vergleich mit unabhängig synthetisiertem 1-Methyl-3-phenyl-1.2.4-triazol sicherstellen.

Zum angegebenen Reaktionsverlauf muß aber bemerkt werden, daß schon Methylhydrazin mit verschiedenen Acylierungsmitteln beide möglichen Acylderivate nebeneinander liefert³³. Im Falle von Benzylhydrazin überwiegt sogar die 2-Benzoyl-³⁴ bzw. 2-Thio-benzoylverbindung³⁵. M.O.LOZINSKII und P.S.PELKIS³⁶ geben

1-substituierte 4-Aroylthiosemicarbazide (entsprechend 25) sogar als einziges Produkt der Umsetzung von Aroylisothiocyanaten mit substituierten Hydrazinen an, ohne jedoch zwischen Alkyl- und Arylhydrazinen zu unterscheiden. Aufgrund dieser Überlegungen schien eine Struktursicherung für 22 ($R = CH_2C_6H_5$) und damit auch 21 geboten.

2. Strukturbeweis für 3-Phenyl-1-benzyl-1.2.4-triazol

In Anlehnung an die Darstellung von 3-Phenyl-1.2.4-triazol⁵¹ gelang es, 21 über 22 ausgehend von Benzylidenbenzhydrazid in einer Ausbeute von 82% über 4 Stufen zu gewinnen.



Diese Methode ist sogar der oben beschriebenen (S.17) vorzuziehen, da beide von Benzhydrazid ausgehen, in einem Fall aber die Benzylgruppe durch Kondensation mit Benzaldehyd gleich zu Anfang eingeführt wird, während sie im anderen Fall durch die wesentlich aufwendigere Umsetzung mit Benzylchlorid eingeführt werden muß. Das einzige Problem des Verfahrens bestand anfangs in der Gewinnung genügend großer Mengen von β -Benzylbenzhydrazid, welches durch Reduktion des schwer äthanollöslichen Benzylidenbenzhydrazids mit Natriumamalgam in gesättigter äthanolischer

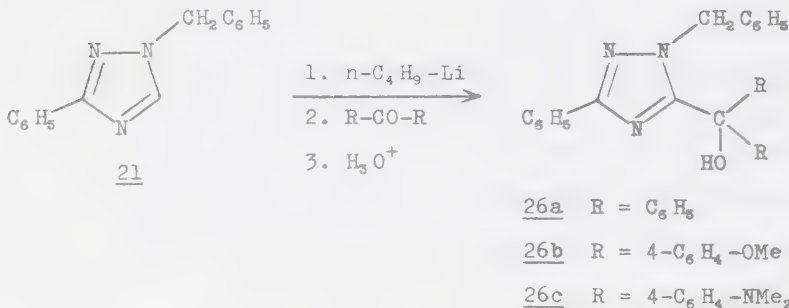
Lösung hergestellt wurde³⁷. Die im Vergleich dazu überraschend einfach durchzuführende und glatt verlaufende Reduktion mit Natriumboranat behob auch diese Schwierigkeit.

Da alle im obigen Schema zusammengestellten Reaktionen ohne Wanderung der Benzylgruppe verlaufen dürften, (vergl. dazu auch S.27) ist sowohl die Struktur von 21 bewiesen, als auch die Strukturzuordnung³² für 22 und 23 bestätigt.

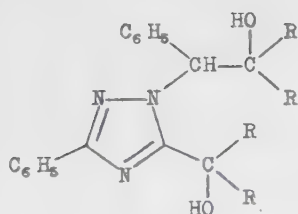
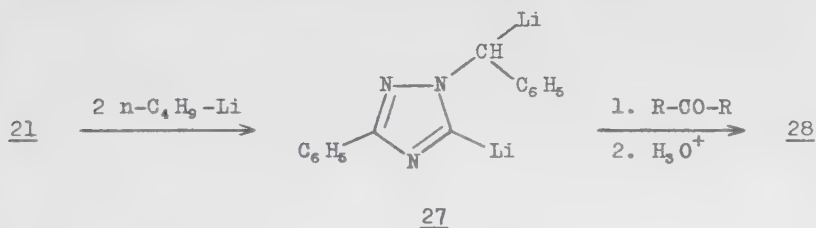
Ein weiterer Beweis für die Struktur von 21 findet sich in einer kürzlich veröffentlichten Arbeit über 1.2.4-Triazol-N-oxyde³⁸. Die Autoren erhielten 21 auf zwei weiteren Wegen und sicherten die Struktur durch PMR-Untersuchungen.

3. Diaryl-[3-phenyl-1.2.4-triazolyl-(5)]-carbinole

Durch Metallierung von 21 mit n-Butyllithium bei -60° in Tetrahydrofuran (THF) und anschließende Umsetzung mit den entsprechenden aromatischen Ketonen konnten die Diaryl-[3-phenyl-1-benzyl-1.2.4-triazolyl-(5)]-carbinole 26a - 26c gewonnen werden (Ausbeute 91 - 94%).



Wurde die Metallierung in der Weise durchgeführt, daß man 21 in THF zu der Lösung von n-Butyllithium tropfte, so bildete sich eine braune Lösung, deren Farbintensität nach Zugabe der halben stöchiometrischen Triazolmenge ein Maximum erreichte und die nach Zusatz der Gesamtmenge nur noch schwach gelbbraun war. Der Nachweis des wahrscheinlich für die braune Farbe verantwortlichen Dianions 27 gelang durch Umsetzung mit Benzophenon bzw. 4.4'-Dimethoxybenzophenon.



28a R = C₆H₅

28b R = 4-C₆H₄-OMe

Für 28b konnte das PMR-Spektrum zur Struktursicherung dienen, da den zwölf Protonen der Methoxygruppen nur noch ein tertiäres Proton der ehemaligen Benzylgruppe gegenüberstand (vergl. Tabelle 4). Die mit quantitativer bzw. 70-proz. Ausbeute gewonnenen Bisaddukte 28a bzw. 28b konnten auch immer dann neben den Carbinolen 26a und 26b dünnschichtchromatographisch nachgewiesen werden, wenn die Reaktionslösung noch braun gefärbt war, also ein Überschuß an n-Butyllithium vorgelegen hatte.

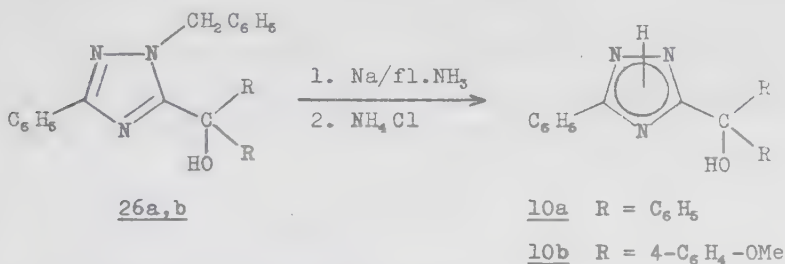
Bei der Darstellung von 26b wurde in einem Fall nicht das Carbinol, sondern dessen Äthyläther 29 isoliert. 29 war PMR-spektroskopisch leicht zu identifizieren (vergl. Tabelle 4) und konnte auch durch Umsetzung von 26b mit Äthanol in Gegenwart von HCl mit 96-proz. Ausbeute gewonnen werden. Die Entstehung von 29 kann durch protonenkatalysierte Reaktion des Carbinols 26b mit Äthanol, welches vermutlich in dem bei der Aufarbeitung verwendeten Diäthyläther enthalten war, erklärt werden.

Tabelle 4: PMR-Signale der Verbindungen 28b und 29 in Pentadeuteropyridin TMS (intern) = 10 τ

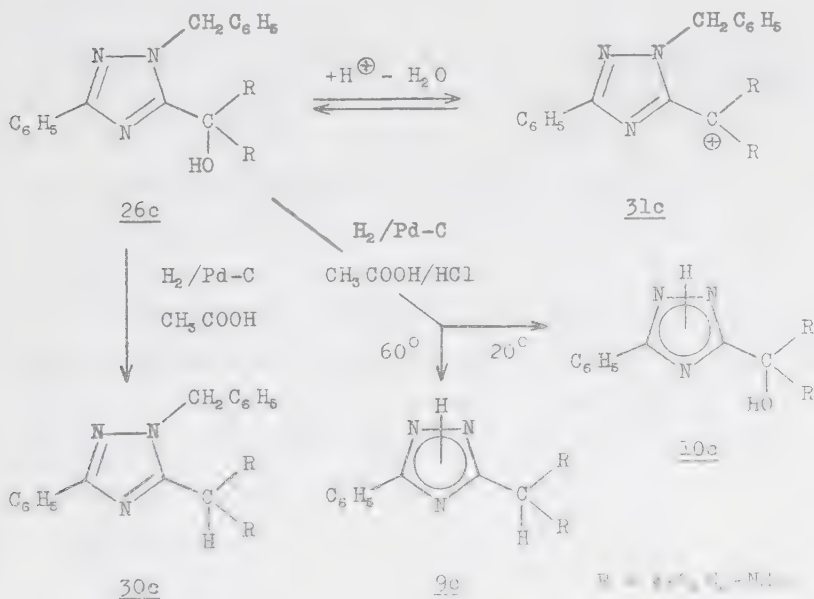
Verb.	Protonenart	τ	relat.Fläche	Bemerkung ⁺
<u>28b</u>	CH ₃ -O-	6.52	3	s
	CH ₃ -O-	6.46	6	s
	CH ₃ -O-	6.27	3	s
	tert.C-H	5.23	1	s
	aromat.H	3.42 - 1.75	19 + 1	m
	und -OH			
<u>29</u>	CH ₃ -(CH ₂)	8.92	3	t
	(CH ₃)-CH ₂ -	6.73	2	q
	CH ₃ -O-	6.32	3	s
	(C ₆ H ₅)-CH ₂ -	4.43	2	s
	C ₆ H ₅ -(CH ₂)	2.75	5	s
	C ₆ H ₅ -(C ₂ N ₃)	2.49	5	m
	-C ₆ H ₄ -	3.01	4	J = 8.4 Hz
		2.21	4	

s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, m = Multiplett

Die Abspaltung der Benzylgruppe gelang bei 26a und 26b mit Natrium in flüssigem Ammoniak⁴⁰, während bei 26c unter diesen Bedingungen nur dunkle Schmierer erhalten wurden.



Da hydrogenolytische Debenzylierungen ebenfalls für 1,2,3-Triazole beschrieben waren⁴⁰, lag es nahe, dies auch bei 26c zu versuchen. Die Ergebnisse dieser Versuche sind im folgenden Reaktionsschema zusammengestellt.



Unter den für 1.2.3-Triazole vorgeschlagenen Reaktionsbedingungen wurde 26c in eine farblose Substanz 30c umgewandelt, deren Infrarotspektrum und Analysendaten den Verlust einer Hydroxylfunktion, nicht aber der Benzylgruppe dokumentierten. Diese Ansicht wird durch die Rückoxydation von 30c mit Jod in Pyridin-Eisessig zu 26c bestätigt.

Für diesen Verlauf der katalytischen Hydrierung spricht außerdem die Beobachtung, daß die Lösung von 26c in Eisessig grün war ($\lambda_{\text{max}} = 660 \text{ nm}$, $\epsilon = 20900$), jedoch nach kurzer Hydrierung farblos wurde. Unterbrach man das Schütteln der Hydrierapparatur, so färbte sich die Lösung langsam wieder grün, um sich bei Wiederaufnahme des Schüttelns erneut zu entfärben. Dieses Farbspiel, welches durch ein Gleichgewicht zwischen 26c und dem Kation 31c - einem heterocyclischen Analogon des Malachitgrüns - zu erklären ist, konnte wiederholt werden, solange die Wasserstoffaufnahme noch nicht beendet war.

Teigte man dagegen 26c vor der Hydrierung mit 6n Salzsäure an, so zeigte die Lösung in Eisessig nicht die grüne Farbe von 31c, sondern blieb farblos. Vermutlich lag 26c an den Dimethylaminogruppen protoniert vor und zeigte keine Tendenz zum Übergang in ein farbiges Kation. Die Wasserstoffaufnahme erfolgte bei Raumtemperatur relativ langsam, jedoch durfte weder die Konzentration der HCl noch die Reaktionstemperatur verändert werden. Höhere Säurekonzentrationen verlangsamten die Hydrierung noch mehr, niedrigere führten zu vermehrter Bildung von 30c. Bei höherer Temperatur wurde die Reaktion zwar beschleunigt,

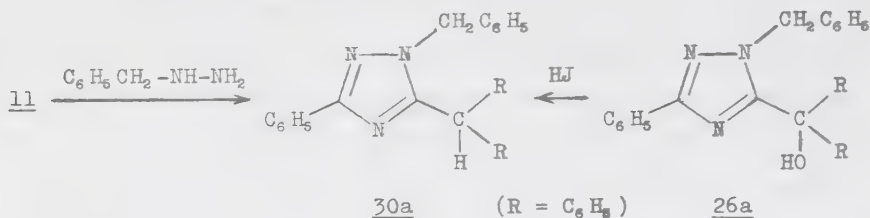
aber die Produktzusammensetzung änderte sich. Nach Aufnahme der theoretischen Wasserstoffmenge bei Raumtemperatur konnte 12c in 50-proz. Ausbeute isoliert werden. Neben nicht umgesetztem 26c konnte aufgrund ihrer Schwerlöslichkeit eine geringe Menge farbloser Substanz, Schmp. 360 - 365° (vergl. S.58) isoliert werden, in der Mutterlauge ließ sich neben 26c und 30c eine weitere, 9c, dünnschichtchromatographisch nachweisen.

Führte man die Hydrierung bei 60° durch, so wurden zwei Mol Wasserstoff aufgenommen und das Bis-(4-dimethylaminophenyl)-[3-phenyl-1.2.4-triazolyl-(5)]-methan 9c entstand in 81-proz. Ausbeute. Die Strukturzuordnung für 9c erfolgte aufgrund der Bildungsweise, des IR-Spektrums (assoziierte NH-Valenz 3240/cm) und der leichten (analog zu 30c) Oxydierbarkeit zu 10c.

Alle bisher erwähnten Derivate des Bis-(4-dimethylaminophenyl)-[3-phenyl-1.2.4-triazolyl-(5)]-methans (9c) zeigten die Eigenschaft, sich an der Luft und/oder in Gegenwart schwacher Säuren grün zu färben. Dies ist im Falle der Carbinole 10c und 26c bereits durch die Einwirkung von Kohlensäure aus der Luft oder Säurespuren aus Lösungsmitteln im Sinne der Bildung des Farbstoff-Kations 31c zu verstehen; bei 30c und 9c muß Luftsauerstoff zusätzlich oxydierend wirken. Beim Umkristallisieren wurden diese Effekte durch rasches Arbeiten und gegebenenfalls Zusatz von Triäthylamin oder Hünigbase (Äthyl-diisopropylamin) verhindert.

4. Indirekter Strukturbeweis für 3-Phenyl-1-benzyl-1.2.4-triazol

Analog zur Darstellung von 9a aus dem N-Acyl-thioamid 11 (S.5) wurde letzteres auch mit Benzylhydrazin zur Reaktion gebracht. Es entstand das Diphenyl-[β -phenyl-1-benzyl-1.2.4-triazolyl-(5)]-methan 30a identisch mit dem Produkt der Jodwasserstoff-Reduktion des Carbinols 26a.

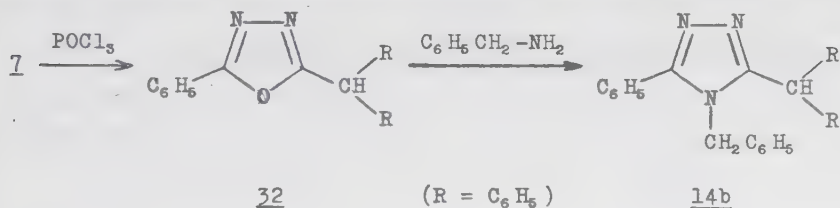


Durch die Reaktion 11 $\rightarrow$ 30a ist genaugenommen nur die Stellung der Benzylgruppe an N¹ oder N² bewiesen, jedoch kann die 1-Substitution als bevorzugt gelten, was die folgende Überlegung verdeutlicht.

J.GOERDELER und H.HORSTMANN²⁴ zeigten, daß bei N-Acylthioamiden die C=S-Funktion reaktiver als die Carbonylgruppe ist, K.A.JENSEN und Mitarbeiter³⁵ berichten über 80% Thioacylierung an N² bei der Umsetzung von Benzylhydrazin mit S-Thiobenzoylthioglycolsäure und R.L.HINMANN und D.J.FULTON³³ sowie B.FORSBERG und J.SANDSTRÖM⁴¹ betonen den überwiegenden Einfluß sterischer Faktoren auf den Verlauf der Acylierung von monoalkylsubstituierten Hydrazinen. Danach war auch bei dem räumlich anspruchsvollen 11 als erster Schritt der Reaktion die Addition der NH₂-Gruppe von Benzylhydrazin an die Thiocarbonylgruppe zu erwarten.

Erhärtet wurde die Struktur von 30a auch noch durch die Synthese des dazu isomeren Diphenyl-[3-phenyl-4-benzyl-1.2.4-triazolyl-(5)] - methans 14b.

Als geeignete Vorstufe bot sich das 1.3.4-Oxadiazol-Derivat 32 an, welches in 37-proz. Ausbeute nach der "Phosphoroxychlorid - Methode" von M.SCHINDLER⁴² aus Benzhydrazid und dem zwanzigfachen Überschuß an Diphenylelessigsäure gewonnen werden konnte.

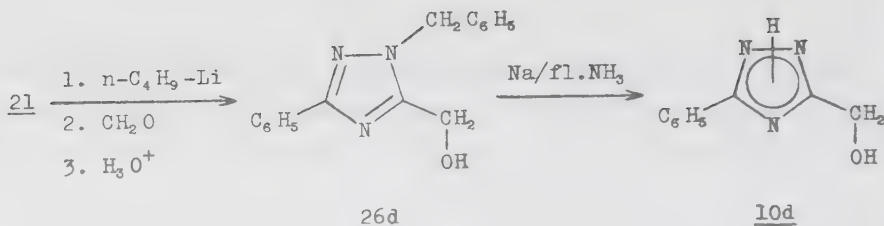


Wesentlich ergiebiger war dagegen die Umsetzung von 7 mit Phosphoroxychlorid, sie lieferte 32 in 91-proz. Ausbeute. Die Reaktion von 32 mit Benzylamin in Gegenwart von Benzylaminhydrochlorid bei 200° ergab 14b.

Da selbst bei diesen Reaktionsbedingungen keine Isomeren von 14b entstanden, kann auch für die Reaktionen, welche zum Strukturbeweis für 21 dienten, eine Isomerisierung ausgeschlossen werden (vergl. S.19).

5. 3-Hydroxymethyl-5-phenyl-1.2.4-triazol

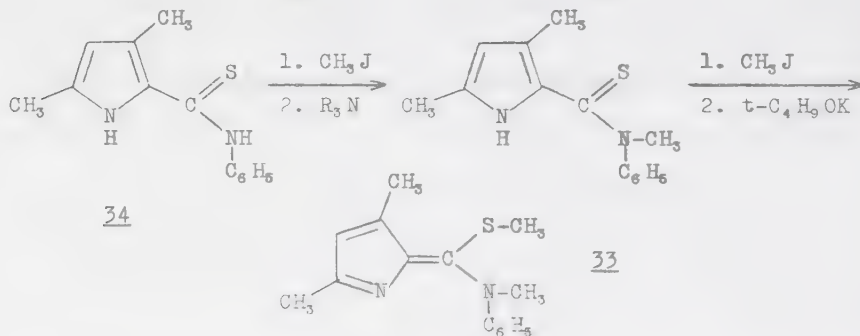
Unter anderem um den Anwendungsbereich der oben beschriebenen Synthese von Carbinolen des Typs 26 der 1.2.4-Triazolreihe (vergl. S.20 ff.) zu demonstrieren, wurde das metallierte 21 auch mit Formaldehyd zu dem 3-Hydroxymethyl-5-phenyl-2-benzyl-1.2.4-triazol 26d umgesetzt, dessen Debenzylierung mit Natrium in flüssigem Ammoniak 10d lieferte.



Mit 10d wurden keine weiteren Untersuchungen durchgeführt, nachdem Vorversuche zur Dehydratisierung nur zu Schmierem geführt hatten.

6. Derivate der 3-Phenyl-1.2.4-triazol-(5)-carbonsäure

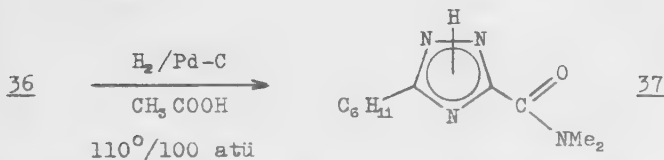
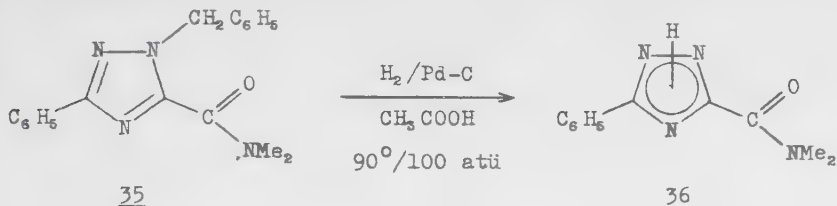
R.WEISS¹⁸ beschreibt die Synthese des gelben, feuchtigkeits-empfindlichen 6-(N-methylanilino)-6-methylmercapto-2.4-dimethyl-1-azafulvens 33 aus 2.4-Dimethylpyrrol-5-thiocarbonsäureanilid 34.



In Analogie dazu wurde versucht, ein 1.2.4-Triazafulven, ausgehend von 6-Phenyl-1.2.4-triazol-5-carbonsäure, darzustellen. Da sich die Herstellung der Carbonsäure nach Literaturangaben⁴³ - vermutlich wegen der sehr leicht verlaufenden Decarboxylierung - nicht nachvollziehen ließ, wurde die Synthese des 3-Phenyl-1-benzyl-1.2.4-triazol-5-carbonsäuredimethylamids 35 analog zu der Methode von A.LÜTTINGHAUS und H.W.DIEKSEN⁴⁴ mit Tetra-
 ethylammoniumsalz des metallierten 21 durchgeführt. Statt Tetra-

methylharnstoff konnte auch N.N-Dimethylurethan und Dimethylcarbamoylchlorid eingesetzt werden. Letzteres lieferte die beste Ausbeute an 35 (77%).

Die Abspaltung der Benzylgruppe aus 35 gelang wiederum nicht mit Natrium in flüssigem Ammoniak, sondern hydrogenolytisch mit Palladium auf A-Kohle in Eisessig. Wie bei der Darstellung von 10c erwies sich auch hier der Zusatz von HCl als vorteilhaft. Zwar ließ sich die Hydrogenolyse auch ohne HCl-Zusatz im Autoklaven bei 100 atü und 90° durchführen, jedoch mußte die Reaktionstemperatur genau eingehalten werden, denn bei nur geringfügig erhöhter Temperatur wurde auch der Phenylrest von 35 hydriert.



Die Umsetzung von 36 und 37 mit Phosphorpentasulfid in Pyridin führte mit sehr guten Ausbeuten (99 bzw. 91%) zu den entsprechenden Thioamiden, welche im Gegensatz zu 34 nicht mit Alkylierungsmitteln wie Methyljodid oder p-Toluolsulfonsäuremethylester reagierten.

Wurde dagegen das 3-Phenyl-1.2.4-triazol-5-thiocarbonsäuredimethylamid 38 erst mit Kalium-tert.-butylat in Dimethylformamid deprotoniert und dann mit p-Toluolsulfonsäuremethylester umgesetzt, so konnte ein Methylierungsprodukt 39 isoliert werden. Dieses Produkt muß aufgrund seiner Stabilität gegenüber

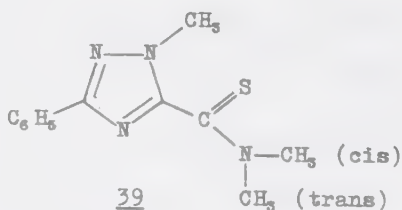
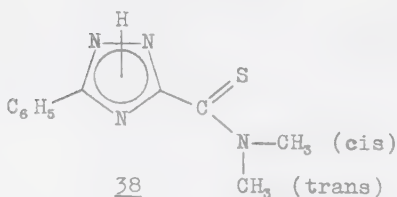
Wasser und Alkali bei Raumtemperatur, des IR-Spektrums (keine Bande im Doppelbindungsbereich oberhalb 1550/cm, dagegen bei 1269/cm: C=S) sowie der PMR-Signale (Tabelle 5) als 1-Methyl-3-phenyl-1.2.4-triazol-(5)-thiocarbonsäuredimethylamid formuliert werden.

Die angegebene Struktur konnte zweifelsfrei durch Vergleich der PMR-Spektren von 38 und 39 zugeordnet werden.

Tabelle 5: PMR-Signale der Thioamide 38 und 39 in CDCl_3
TMS (intern) = 10 τ

Verb.	Protonenart	τ	relat.Fläche	Bemerkung
<u>38</u>	$\text{CH}_3 - (\text{cis})^+$	6.36	3	s
	$\text{CH}_3 - (\text{trans})$	6.16	3	s
	$\text{C}_6\text{H}_5 - (\text{m,p})$	2.48	3	m
	(o)	1.82	2	m
<u>39</u>	$\text{CH}_3 - (\text{cis})^+$	6.70	3	s
	$\text{CH}_3 - (\text{trans})$	6.41	3	s
	$\text{CH}_3 - (\text{C}_2\text{N}_3 -)$	5.99	3	s
	$\text{C}_6\text{H}_5 - (\text{m,p})$	2.48	3	m
	(o)	1.79	2	m

⁺) cis bzw. trans zum Schwefelatom (bezüglich der fiktiven C=N-Doppelbindung)



Der entschirmende Einfluß des Heteroaromaten auf die ortho-Protonen des Phenylrestes ist bei 38 und 39 praktisch gleich und die Lage der Multipletts für die meta- und para-Protonen ist identisch. Daraus kann man - wie L.A.LEE und J.W.WHEELER⁴⁵ zeigten - auf eine koplanare Anordnung der beiden Ringe auch bei 39 schließen, was bei Methylsubstitution in 2- oder 4-Stellung nicht vollständig möglich ist⁴⁵. Dementsprechend muß die ringständige Methylgruppe von 39 nunmehr eine koplanare Anordnung des Triazolringes mit der Thioamidfunktion verhindern⁴⁶. Daraus ergibt sich eine verringerte entschirmende Wirkung des Heteroaromaten auf die Dimethylaminogruppe, deren Signale nun bei höherem Feld erscheinen.

Die Thioamid-Resonanz führt bei 38 und 39 zu einer Einschränkung der Rotation der Dimethylaminogruppe und damit zur Nicht-Äquivalenz der Methylprotonen. Die Signale bei höherem Feld müssen den Methylprotonen zugeordnet werden, die näher an der C=S-Funktion stehen (cis) und damit auch weiter vom π -System des Triazolringes entfernt sind, als die trans-Methylprotonen. Letztere werden zusätzlich noch durch die hier stärker entschirmend wirkende Thiocarbonylgruppe^{47, 48} beeinflusst (vergl. aber auch Lit.^{49, 50}).

Durch die 1-Methylgruppe in 39 wird auch die Resonanz der Thiocarbonylfunktion mit dem π -System des Triazols gestört, was sich in einer kurzwelligen Verschiebung der C=S-Infrarotabsorption (1269/cm) gegenüber 38 (1252/cm) bemerkbar macht. Noch kurzwelliger absorbiert vergleichsweise die C=S-Gruppe von N.N-Dimethylthioacetamid (1284/cm)⁵¹.

Phosgen in sein Hydrochlorid übergeführt. Da man wiederum 36 als einziges Produkt isolierte - vermutlich war nunmehr keine Reaktion mit Phosgen erfolgt - wurden keine weiteren Versuche in dieser Richtung unternommen.

III. Versuche zur Darstellung von 1.2.4-Triazafulvenen

1. Allgemeines

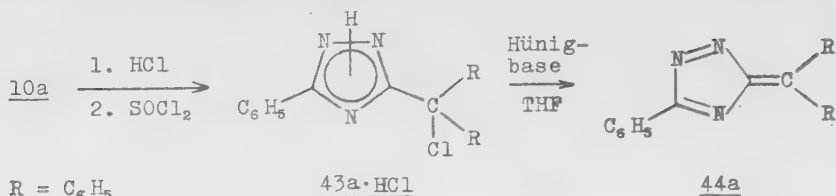
Die thermische Wasserabspaltung aus den Carbinolen 10 erschien wegen der hohen Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte nicht aussichtsreich. So blieb 10c bei dem Versuch einer azeotropen Entwässerung mit Benzol unverändert, mit Toluol entstand ein nicht weiter untersuchtes braunes Harz, in dem sich mindestens acht Komponenten dünnschichtchromatographisch unterscheiden ließen.

Die Eliminierung von H_2O mit Hilfe von Carbodiimiden, Isocyanaten oder ähnlichen Reagenzien verbot sich wegen der zu erwartenden Cycloaddition dieser Systeme an das 1.2.4-Triazafulven (vergl. Lit.¹²).

Dagegen sollte ein Ersatz der Hydroxylfunktion gegen eine bessere austretende Gruppe und nachfolgende Deprotonierung, wie schon bei den 1.4-Diazafulvenen¹², zum Ziel führen.

2. Umsetzungen mit Diphenyl-[3-phenyl-1.2.4-triazol-1(5)]-carbinol
10a konnte durch Umsetzung mit Thiocylchlorid in das Hydrochlorid des Chlormethans 43a umgewandelt werden. Um zu vermeiden, daß 10a mit 43a unter Bildung höhermolekularer Produkte reagiert, wurde es zuvor mit überschüssigem Chlorwasserstoff in das ent-

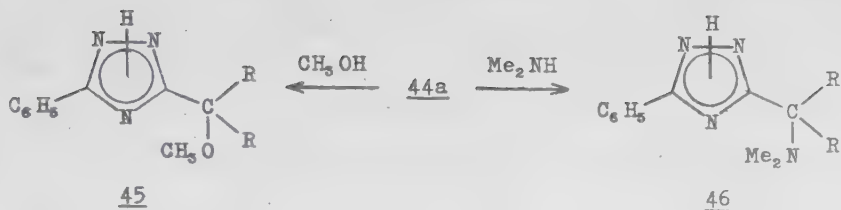
sprechende Hydrochlorid übergeführt.



Die Deprotonierung von 43a·HCl mit Hünigbase in THF führte zu einer orangegelben Lösung, welche bei -70° stabil war, sich jedoch oberhalb von -20° unter Bildung eines Gemisches von mindestens fünf Folgeprodukten entfärbte. Zwar konnten aus diesem Gemisch Substanzen isoliert werden, welche für das Auftreten des gesuchten Triphenyl-1.2.4-triazafulvens sprachen (vergl. S. 54), nicht jedoch das von E.M. BURGESS und J.P. SANCHEZ²¹ beschriebene Dimere mit dem Schmelzpunkt 291 - 293°.

In $1,5 \cdot 10^{-4}$ molarer Lösung war 44a, dem die orangegelbe Farbe zugeschrieben werden muß, lang genug beständig um ein Elektronenspektrum aufzunehmen. Die Extinktion der längstwelligen Bande bei 440 nm ($\epsilon = 1600$) nahm trotz Ausschluß von Luft-Sauerstoff und Feuchtigkeit innerhalb von 60 Min. um die Hälfte ab.

Nahm man die Dehydrohalogenierung mit Dimethylamin in THF oder mit Natriummethylat in Methanol oder auch Hünigbase in Methanol vor, so trat die Fulvenfarbe nur für Sekundenbruchteile an der Eintropfstelle auf und die Fulven-Addukte 45 und 46 konnten isoliert werden.



Die Bildung des Methyläthers 45 wurde in der erwähnten Arbeit²¹ als Beweis für 44a angeführt.

Die Beobachtung, daß 44a mit Methanol bereits bei -78° reagiert²¹ und die dagegen erst beim Erwärmen verlaufende Reaktion des Tetraphenyl-1,4-diazafulvens¹² zeigt die vergleichsweise größere Reaktivität des Triazafulvensystems. Während bei den 1,4-Diazafulvenen der erste Schritt der Adduktbildung in der Protonierung des Heteroringes besteht¹², muß diese Frage für das 1,2,4-Triazafulven vorläufig offen bleiben.

3. Umsetzungen mit Bis-(4-methoxyphenyl)-[3-phenyl-1,2,4-triazolyl-(5)]-carbinol

Die für das Carbinol 10a beschriebene Reaktion mit Thionylchlorid zu dem Chlormethan 43a führte bei 12b immer zu farblosen Produkten, aus welchen sich zwar Chlorwasserstoff abspalten ließ, jedoch trat dabei nie ein Farbeffekt auf. Lediglich die Umsetzung mit stöchiometrischen Mengen SOCl_2 in Benzol bei Raumtemperatur führte zu einer Lösung⁺ die sich bei Zusatz einer Base kirschrot färbte. Wiederum war das für diese Farbe verantwortliche 6,6-Bis-(4-methoxyphenyl)-

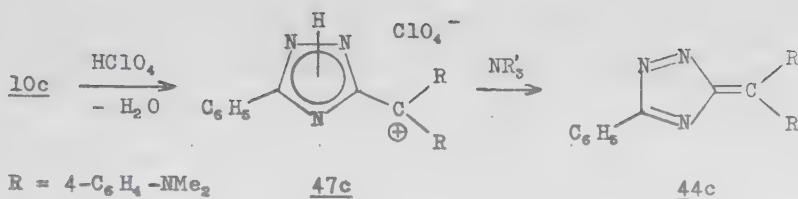
⁺) Das Chlormethanhydrochlorid 43a ist in Benzol unlöslich.

-3-phenyl-1.2.4-triazafulven 44b ($R = 4-C_6H_4-OCH_3$) bei -70° haltbar, während bei Raumtemperatur rasch Entfärbung eintrat. Eine $1,1 \cdot 10^{-4}$ molare benzolische Lösung zeigte - allerdings an Luft - nach 5 Min. nur noch 16% der Anfangsextinktion, gemessen am längstwelligen Absorptionsmaximum bei 505 nm ($\epsilon = 650$).

Die Angaben für die Extinktionskoeffizienten von 44b sind mit großer Unsicherheit behaftet, da einerseits die Reaktionsbedingungen, unter welchen 12b in 43b·HCl umgewandelt wird, eine unvollständige Umsetzung wahrscheinlich machen und andererseits die hohe Tendenz von 43b zur Selbstalkylierung unter Bildung des später zu besprechenden dimeren Fulvens berücksichtigt werden muß.

4. Umsetzungen mit Bis-(4-dimethylaminophenyl)-[3-phenyl-1.2.4-triazolyl-(5)]-carbinol

Das Carbinol 10c, welches auch als Carbinolbase eines "Hetero-Malachitgrüns" betrachtet werden kann, färbt sich bereits bei der Einwirkung von schwachen Säuren, wie z.B. Essigsäure, grün, geht also in das entsprechende Kation über. Die Umsetzung von 10c mit der stöchiometrischen Menge 61-proz. Perchlorsäure lieferte das in prächtig goldglänzenden, tiefgrünen Spiesen kristallisierende Perchlorat 47c. Dessen Deprotonierung ergab die tiefblauen Lösungen des 6.6-Bis-(4-dimethylaminophenyl)-3-phenyl-1.2.4-triazafulvens 44c.



Die schon bei 44a und 44b angedeutete Polaritätsabhängigkeit der Stabilität dieser Lösungen wurde an 44c bestätigt. Während 44c in $0,8 \cdot 10^{-4}$ molarer Lösung in Acetonitril bei Raumtemperatur tagelang haltbar war ($\lambda_{\text{max}} = 577 \text{ nm}$, $\epsilon = 62700$) hatte die Farbtintensität einer $0,6 \cdot 10^{-4}$ m Lösung in Benzol nach 30 Minuten um 19% abgenommen.

Bei dem Versuch, durch Einengen der Lösung von 44c in Acetonitril dieses in Substanz zu isolieren, wurde teils 47c als Perchlorat zurückgewonnen und teils (neben dem Perchlorat der Hünigbase) eine farblose Substanz isoliert, welche als dimeres Fulven erkannt wurde (vergl.S.58). Dieses Dimere wurde aus der, im Verlauf von 10 Stunden entfärbten Lösung von 44c in THF nahezu quantitativ erhalten.

Die Deprotonierung von 47c mit Kalium-tert.-butylat in DMF führte zwar auch zur Ausbildung der blauen Fulvenfarbe, jedoch trat rasch Entfärbung ein, daher wurden keine weiteren Untersuchungen in dieser Richtung unternommen.

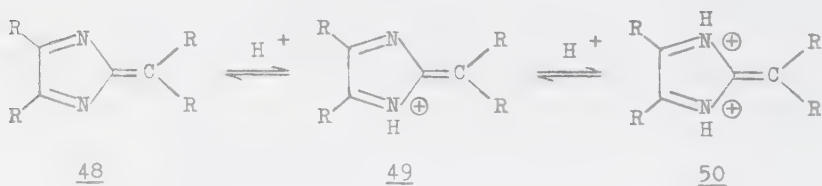
IV. Elektronenspektren der Diaryl-[3-phenyl-1.2.4-triazolyl-(5)]-methyl-Kationen

1. Struktur - Protonierungsgrad

Es kann aufgrund der analytisch bestimmten Zusammensetzung sowie der physikalischen und chemischen Eigenschaften kein Zweifel daran bestehen, daß 47c als Heteroanalogon des Malachitgrüns aufzufassen ist. Für die farbigen Lösungen der Carbinole 10a und 10b in starken Säuren läßt sich das nicht ohne weiteres sagen.

Wie die Kontroverse über das Tetraphenyl-1.4-diazafulven 48 in konz. Schwefelsäure zeigt, muß als erstes geklärt werden, wie oft und eventuell in welcher Position die Protonierung erfolgt.

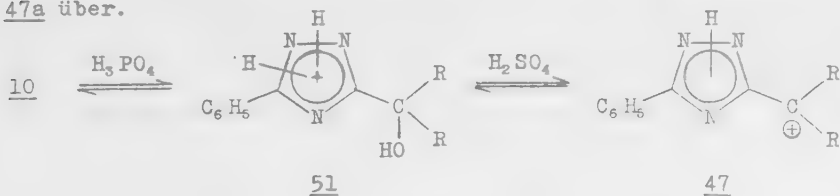
So machte H.J.M.HILL¹⁶ das Monokation 49 für die Farbe der schwefelsauren Lösung von 48 verantwortlich, während H.A.STAAB¹² das Dikation 50 formulierte.



Diese Frage klärte R.WEISS¹⁸, der bei der Umsetzung von 48 (R = C₆H₅) und einem weiteren 1.4-Diazafulven-Derivat mit Perchlorsäure sowohl die monoprotonierte Form 49 als auch die diprotonierte Verbindung 50 beobachtete. Letztere zeigt das gleiche Absorptionsspektrum wie 48 oder entsprechende Carbinol-Vorstufen¹⁵ in konz. Schwefelsäure.

Obwohl nur visuelle Beobachtungen und Daten aus Elektronenspektren als Stütze dienen, dürfte doch das Vorliegen des Monokations 47a und des Dikations 47b' (analog 50: $R = 4-C_6H_4-OCH_3$, Triazolring diprotoniert) in den Lösungen der Carbinole 10a und b in konz. H_2SO_4 gesichert sein.

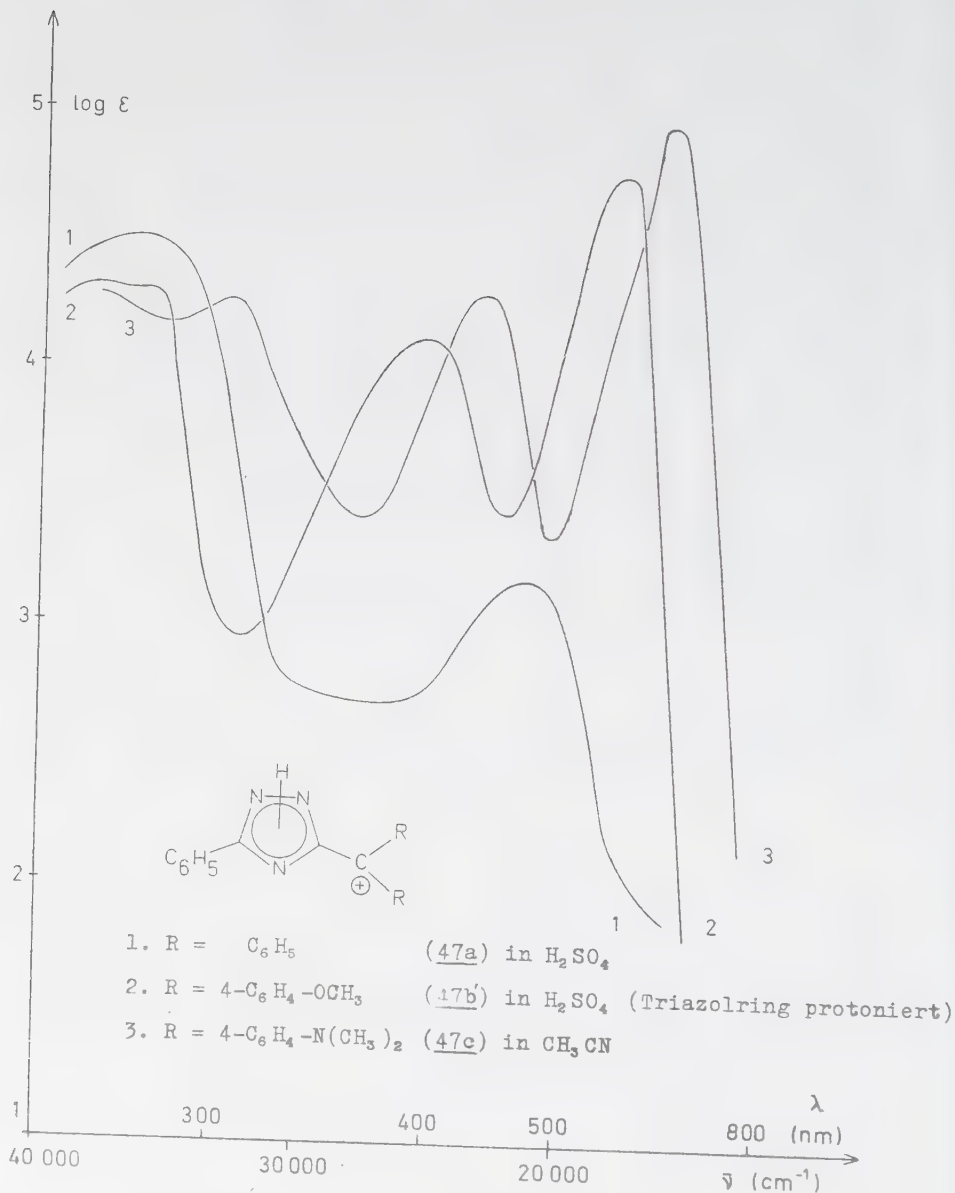
Nachdem das Carbinol 10c in Eisessig als tiefgrünes Monokation 47c vorliegt, muß dies auch für die weinroten Lösungen des weniger basischen Carbinols 10b in Eisessig/Acetanhydrid in Gegenwart von einem Mol 61-proz. $HClO_4$ gelten; die ϵ -Werte deuten auf eine geringe Gleichgewichtskonzentration von 47b neben überwiegend 51b. Erhöhung der $HClO_4$ -Menge auf 2 bzw. 4 Äquivalente führte zu violettstichig roten Lösungen, in denen Mono- und Dikationen im Gleichgewicht nebeneinander vorliegen. Ausschließlich Dikationen 47b' bedingen die rotviolette Farbe der Lösungen von 10b in CF_3COOH , 89-proz. H_3PO_4 und konz. H_2SO_4 (vergl. Tabelle 6). Das Elektronenspektrum von 10a in 89-proz. H_3PO_4 läßt dagegen auf das Vorliegen der Struktur 51a schließen. Erst in konz. H_2SO_4 geht 51a unter Wasserabspaltung in das Monokation 47a über.



a: $R = C_6H_5$, b: $R = 4-C_6H_4-OCH_3$, c: $R = 4-C_6H_4-N(CH_3)_2$

Genauen Aufschluß über die Produkte der Reaktion von 10a mit konz. H_2SO_4 hätte eine Molekulargewichtsbestimmung geben können. Die hierfür erforderlichen zeitraubenden kryoskopischen Messungen - wegen der intensiv gefärbten Lösung mußten mit Kuvetten und N.C.DENO⁵⁴ bei vergleichbaren Systemen Abkühlungsfunktion-

Figur I: Elektronenspektren der Diaryl-[3-phenyl-
1.2.4-triazolyl-(5)]-methyl-Kationen



nen aufnehmen - erschienen angesichts der obigen Argumente nicht unbedingt erforderlich.

Tabelle 6: Elektronenspektren einiger 1.2.4-Triazole

Verb. mittel	Lösungs-	$\lambda_{\max}$ [nm]	(ϵ)
<u>10a</u>	CH ₃ CN	245 (390)	
<u>10a</u>	H ₃ PO ₄	260 ⁺) (1500), 251 (1800)	
<u>10a</u>	H ₂ SO ₄	480 (3700), 276 (29600), 270 ⁺) (29200), 235 ⁺) (14300)	
<u>10b</u>	CH ₃ CN	281 (2800), 272 ⁺) (4800), 259 ⁺) (10400), 252 (30100)	
<u>10b</u>	CH ₃ COOH	523 (360), 440 (95)	
<u>10b</u>	H ₃ PO ₄	565 (56700), 399 (14400), 280 ⁺) (21700), 261 (23600)	
<u>10b</u>	H ₂ SO ₄	565 (57600), 395 (12900), 280 ⁺) (19000), 263 (20900)	
<u>20</u>	CH ₃ CN	254 ⁺) (15100), 241 (15300)	
<u>20</u>	H ₂ SO ₄	257 (15000)	
<u>10d</u>	CH ₃ CN	281 ⁺) (260), 248 ⁺) (11500), 243 (11900)	
<u>10d</u>	H ₂ SO ₄	258 (16900)	

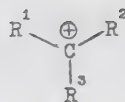
+) Schulter

Aus der Tabelle 6 kann man auch ablesen, daß nicht nur 10a in Phosphorsäure sondern auch das 3-Phenyl-1.2.4-triazol 20 und das 3-Hydroxymethyl-5-phenyl-1.2.4-triazol 10d in konz. Schwefelsäure als Monokationen entsprechend 51 vorliegen.

2. Deutung der Spektren

Vergleicht man die Elektronenspektren der Diaryl-[3-phenyl-1.2.4-triazolyl-(5)]-methyl-Kationen 47 mit denen entsprechend substituierter Triphenylmethyl-Kationen, so kann man Rückschlüsse auf die elektronische Funktion des heterocyclischen Restes ziehen.

Tabelle 7: Die zwei längstwelligen UV-Absorptionsmaxima von Triarylmethyl- und Diarylmethyl-Kationen



Verb.	$R^1 = R^2$	R^3	nm	cm ⁻¹	nm	cm ⁻¹	Bed.	Lit.
<u>v1</u>	Me ₂ N-C ₆ H ₄ -	Me ₂ N-C ₆ H ₄ -	585	17090	-	-	a	55
<u>v2</u>	"	MeO-C ₆ H ₄ -	604	16560	466	21460	a	55
<u>v3</u>	"	C ₆ H ₅ -	617	16210	427	23420	a	55
<u>v4</u>	"	O ₂ N-C ₆ H ₄ -	645	15500	426	23470	a	56
<u>v5</u>	"	H-	610	16390	570 ⁺)	17540	b	57
<u>47c</u>	"	C ₆ H ₅ -C ₂ N ₃ H-	643	15550	438	22830	c	--
<u>v6</u>	MeO-C ₆ H ₄	Me ₂ N-C ₆ H ₄ -	541	18480	411	24330	a	55
<u>v7</u>	"	MeO-C ₆ H ₄ -	481	20790	-	-	a	55
<u>v8</u>	"	C ₆ H ₅ -	504	19840	406	24630	a	55
<u>v9</u>	"	O ₂ N-C ₆ H ₄ -	508	19690	420	23810	a	56
<u>v10</u>	"	H-	507	19720			d	58
<u>47b</u>	"	C ₆ H ₅ -C ₂ N ₃ H-	523	19120	440	22730	e	--
<u>v11</u>	C ₆ H ₅ -	Me ₂ N-C ₆ H ₄ -	491	20370	348	28740	a	55
<u>v12</u>	"	MeO-C ₆ H ₄ -	477	20960	385	25970	a	55
<u>v13</u>	"	C ₆ H ₅ -	431	23200	405	24690	a	56
<u>v14</u>	"	O ₂ N-C ₆ H ₄ -	454	22030	388	25770	d	59
<u>v15</u>	"	H-	442	22730	304	32890	d	56
<u>47a</u>	"	C ₆ H ₅ -C ₂ N ₃ H-	480	20830	271	36900	d	--

+) Schulter

- Bedingungen: a) Perchlorat in Chloroform ($E_T = 39,1$)
 b) Carbinol in Athanol-HCl (E_T ca. 51,9)
 c) Perchlorat in Acetonitril ($E_T = 46,0$)
 d) Carbinol in konz. Schwefelsäure (95 - 97%)
 e) Carbinol + 1 Mol HClO₄ in Eisessig/Acetanhydrid

Grundlage dieser Vergleiche war zum einen die sorgfältige systematische Untersuchung von F.FEICHTMAYR und J.SCHLAG⁵⁵ an donor- bzw. acceptorsubstituierten Triphenylmethanfarbstoffen und zum anderen die bekannten spektralen Substituenteneffekte bei Triarylmethylkationen⁶⁰:

Der Ersatz einer Dimethylaminogruppe des Kristallviolett vl durch schlechtere Donor- oder Acceptorgruppen führt zu einer Aufspaltung der längstwelligsten Absorptionsbande in eine x-Bande bei längeren und eine y-Bande bei kürzeren Wellenlängen, beide mit entsprechend verminderter Extinktion. Erklärt wird dieser Effekt durch die - wegen einer geringen Zahl energetisch gleichwertiger Grenzstrukturen - verringerte Mesomeriestabilisierung des Grundzustandes bei relativ gleichbleibender Lage der angeregten Zustände⁺).

Diese Regel soll allgemein für den Ersatz einer Gruppe bei dreifach identisch substituierten Triphenylmethyl-Kationen gelten, gleichgültig, ob der neu eintretende Substituent Donor- oder Acceptorcharakter aufweist⁵⁵.

Aus der Größe der bathochromen Verschiebung der x-Banden sollte sich, zumindest qualitativ, die Störung der Ladungsresonanz der Triphenylmethyl-Kationen abschätzen lassen. Da es sich hierbei um Energiedifferenzen handelt, werden vorteilhaft die dazu direkt proportionalen Wellenzahlen statt der Wellenlängen miteinander verglichen.

⁺) C.C.BARKER, M.H.BRIDE, G.HALLAS und A.STAMP⁶¹ geben eine andere Erklärung, kommen aber zu der gleichen Schlussfolgerung für die Energiedifferenz von Grund- und Anregungszustand.

Die entsprechenden Zahlen für die Kationen v1, v2, v3 und v4 zeigen eine bathochrome Verschiebung der π -Bande um 530, 880 und 1590 cm^{-1} , der Acceptorsubstituent $-\text{NO}_2$ bewirkt also eine dreimal größere Störung als der relativ zu $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ schlechte Donor $-\text{OCH}_3$. Die 3-Phenyl-1.2.4-triazolyl-(5)-gruppe im Kation 47c hat nahezu den gleichen Effekt wie die Nitrophenylgruppe in v4, der Heterocyclus fungiert hiernach als Elektronenacceptor.

Bei dem Kation v7 beeinflusst der Ersatz von $-\text{OCH}_3$ durch $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ die Ladungsresonanz mehr als viermal stärker - die π -Bande von v6 liegt um 2310 cm^{-1} langwelliger - als dies umgekehrt bei den Kationen v2 $\rightarrow$ v1 der Fall ist. Dagegen liegt die bathochrome Verschiebung der π -Bande von v9 gegenüber v7 nur noch bei 1100 cm^{-1} . Beides ist als Folge der schlechteren Resonanzstabilisierung des gegenüber v1 elektronenärmeren Kations v7 anzusehen. Dementsprechend ist aber die Verschiebung beim Übergang von v7 zu v8 (950 cm^{-1}) zu groß, da man jetzt dem Phenylrest nahezu die gleiche Wirkung wie der 4-Nitrophenylgruppe (v9) zuordnen muß. Offenbar wird hier die Grenze der obigen Betrachtungsweise deutlich.

Dagegen liefert der Vergleich der Kationen v3 und v8 mit den entsprechenden Diarylmethyl-Kationen v5 und v10 wieder die erwarteten Ergebnisse, da nunmehr der Phenylrest im elektronenreichen System Acceptor- und im elektronenärmeren System Donorcharakter aufweist.

In erhöhtem Maße gilt dies auch für den 3-Phenyl-1.2.4-triazolyl-(5)-rest, ihn müßte man aufgrund der Verschiebung der π -Bande um 1670 cm^{-1} gegenüber v7 als zweitbesten Donor in dieser Gruppe bezeichnen.

Dagegen folgt aus dem Vergleich der Kationen v11, v12, v14 und 47a mit v13, daß der Heterocyclus auch in dieser Gruppe als Donor anzusprechen ist, jetzt aber in seiner Wirkung nahezu dem 4-Methoxyphenylrest gleichzusetzen ist.

Zwar darf der Einfluß des Lösungsmittels bei diesen Überlegungen nicht ganz außer Acht gelassen werden, er dürfte aber nur wenig an den beobachteten Tendenzen ändern.

Möglicherweise kann die oben erwähnte Diskrepanz bezüglich der Größe der Effekte dadurch erklärt werden, daß in den Kationen v2 bis v5 und 47c sowie v8 bis v10 die Cyaninsysteme $R^1-\overset{\oplus}{C}-R^2$ mehr oder weniger stark durch die, mit ihnen über das kationische C-Atom verknüpften, schwächeren Donor- bzw. Acceptor-substituenten R^3 beeinflusst werden. Allerdings sollte man diese Betrachtung nicht auf die Kationen v6, v11 und v12 mit den besseren Donor-Substituenten R^3 ausdehnen. Man muß sie wahrscheinlich als unsymmetrische Cyaninsysteme $R^1-\overset{\oplus}{C}-R^3$ ansehen, die durch R^2 gestört sind. Diese Annahme sollte dann aber auch für 47a und 47b gelten, was besagt, daß hier der Heteroring an den Molekülbereichen mit der höchsten Polarisierbarkeit - entsprechend dem für die x-Bande verantwortlichen Cyaninsystem - beteiligt ist⁺⁾ .

⁺⁾ Eine Aussage über den Einfluß der Substituenten R^3 im System $R^1-\overset{\oplus}{C}-R^3$ kann nicht mehr gemacht werden, da nicht bekannt ist, ob R^2 an einem Zentrum mit hoher oder niedriger Elektronendichte im höchsten besetzten bzw. niedrigsten unbesetzten Molekülorbital steht^{61a}.

Ein Vergleich der fraglichen heterocyclischen Systeme mit entsprechenden Derivaten der Fuchson-Reihe bietet eine weitere Interpretationsmöglichkeit. Er wird bei der Analyse der 1.2.4-Triazafulven-Spektren und -Halochromie durchgeführt.

V. Elektronenspektren der 1.2.4-Triazafulvene

1. Methodik und Ergebnisse

Da sich keines der angestrebten 1.2.4-Triazafulvene in Substanz isolieren ließ, mußten die Elektronenspektren der in situ durch Deprotonierung entsprechender Vorstufen mit Hünigbase hergestellten Lösungen aufgenommen werden. Wegen der Empfindlichkeit der Vorstufe 43b·HCl und der geringen Löslichkeit von 43a·HCl und 47c in unpolaren Lösungsmitteln war deren Auswahl bereits beschränkt. Hinzu kamen die unterschiedlichen Halbwertszeiten der Extinktionsabnahme, welche in nicht geklärter Weise von der Anfangskonzentration der Vorstufe und der Base, aber auch von der Polarität des Lösungsmittels abhängen.

Aus diesen Gründen war es nicht möglich, Elektronenspektren von 44a, 44b und 44c im gleichen Lösungsmittel aufzunehmen, auch gestatten die Ergebnisse nur Vergleiche hinsichtlich des Spektren-Typs und der Bandenlage. Die gewonnenen Daten sind in der Tabelle 8 zusammengestellt und Figur 2 zeigt die besten der aufgenommenen Spektren.

Tabelle 8: Elektronenspektren der 1.2.4-Triazafulvene 44a, b, c
Längstwellige und weitere Absorptionsbanden

Verb.	Solvens	E_T^{62}	nm	cm^{-1}	ϵ	nm	cm^{-1}	ϵ
<u>44a</u>	THF	37,4	440	22730	1600	340	29410	800
						291	34360	2100 ⁺)
						253	39530	2300 ⁺)
<u>44b</u>	Benzol	34,5	505	19800	650	464	21550	490 ⁺)
						396	25250	300
						303	33000	1000
<u>44c</u>	Benzol	34,5	555	18020	13250	441	22680	650
						291	34360	3900
<u>44c</u>	THF	37,4	558	17920	54100	518	19310	32000 ⁺)
						431	23200	1850
						283	35340	13600
<u>44c</u>	CN ₃ CN	46,0	577	17330	62700	527	18980	43900 ⁺)
						372	26880	5200
						297	33670	11500 ⁺)

+) Schulter

Anm.: Die ϵ -Werte sind nur für 44c in Acetonitril richtig
in allen anderen Fällen sind sie sicher zu klein.

Tabelle 9: Die zwei längstwelligen UV-Absorptionsmaxima von
1.2.4-Triazafulvenen und Fuchsonen (vergl. S.49)

Verb.	R	Solvens	E_T^{62}	nm	cm^{-1}	nm	cm^{-1}	Lit.
<u>44a</u>	C ₆ H ₅ -	THF	37,4	440	22730	340	29410	--
<u>44b</u>	MeO-C ₆ H ₄ -	Benzol	34,5	505	19800	464	21550	--
<u>44c</u>	Me ₂ N-C ₆ H ₄ -	CH ₃ CN	46,0	577	17330	527 ⁺)	18980	--
<u>v16a</u>	C ₆ H ₅ -	Äthanol	51,9	381	26250	262	38170	63
<u>v16b</u>	MeO-C ₆ H ₄ -	Äthanol	51,9	445	22470	359	27860	64
<u>v16c</u>	Me ₂ N-C ₆ H ₄ -	Äthanol	51,9	541	18480	286	34970	65

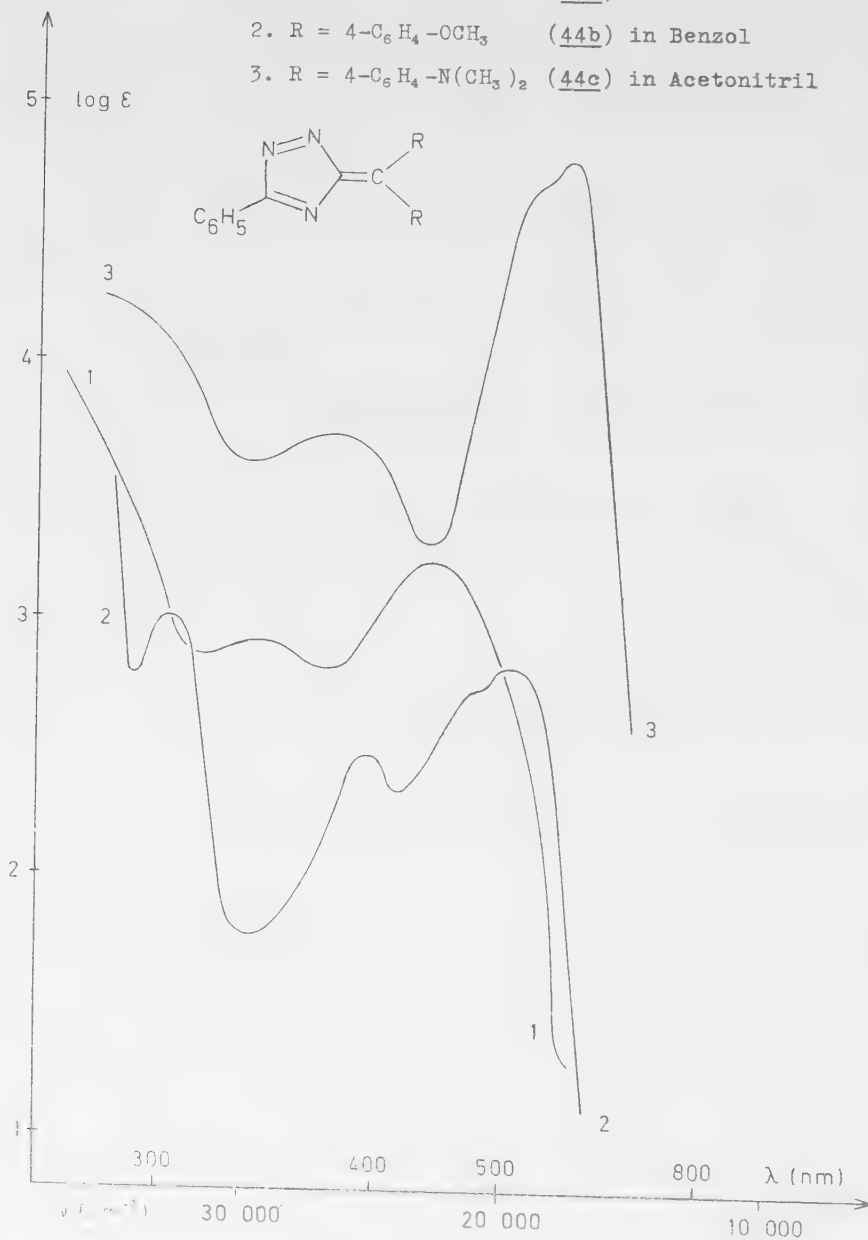
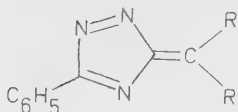
+) Schulter

Figur 2: Elektronenspektren der 1.2.4-Triazafulvene

1. $R = C_6H_5$ (44a) in THF

2. $R = 4-C_6H_4-OCH_3$ (44b) in Benzol

3. $R = 4-C_6H_4-N(CH_3)_2$ (44c) in Acetonitril



2. Gegenüberstellung 1.2.4-Triazafulvene - Fuchsonen

a) Substituenteneffekte

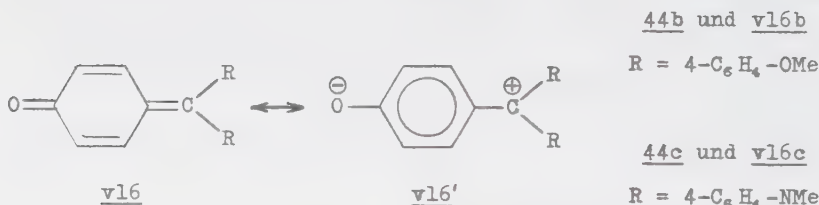
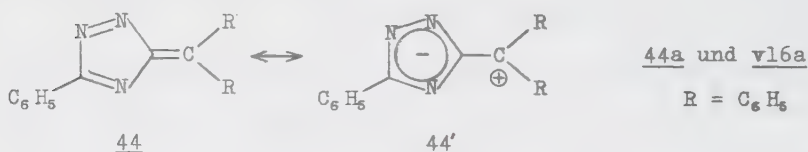
Für 1.2.4-Triazafulvene scheinen (unabhängig von den Substituenten R) zwei Banden im langwelligen Bereich charakteristisch zu sein, von denen jeweils die längstwellige den höheren Extinktionskoeffizienten besitzt. Die Existenz von Donorsubstituenten in den Phenylresten verursacht eine beträchtliche bathochrome Verschiebung beider Banden.

Ähnliche Befunde zeigen auch die entsprechenden Verbindungen der Fuchsonreihe, also gleichen Spektrentyp und vergleichbare Substituenteneffekte. Ein Vergleich ist insbesondere hinsichtlich der Solvatochromie und Halochromie beider Verbindungsklassen interessant, da jeweils Triarylmethylkationen gebildet werden. In Tabelle 9 sind die beiden längstwelligen UV-Absorptionsbanden der 1.2.4-Triazafulvene und die entsprechenden Fuchsonen zusammengestellt.

Soweit die Daten wegen der unterschiedlichen Lösungsmittel miteinander vergleichbar sind, kann man die Aussage machen, daß die längstwellige Bande in der Fuchsonreihe beim Übergang vom Grundkörper v16a zum Methoxy-Derivat v16b schwächer bathochrom verschoben wird, als beim nächsten Schritt zum Dimethylamino-Derivat v16c (3780 gegenüber 3990 cm^{-1}). Die entsprechenden Verschiebungen in der 1.2.4-Triazafulvenreihe (2930 und 2470 cm^{-1}) zeigen, auch wenn ein sicherlich vorhandener Solvatochromie-Effekt die Differenzen für den ersten Schritt etwas zu groß und für den zweiten Schritt etwas zu

klein erscheinen lassen, den wesentlich stärker ausgeprägten, entgegengesetzten Trend.

Bezüglich der längstwelligen UV-Absorptionsbande beider Systeme kann man also auf die zunehmende Beteiligung dipolarer Strukturen wie z.B. 44' bzw. v16' am Grundzustand und in verstärktem Maße am Anregungszustand schließen⁶⁶.



Die unterschiedliche Größe der langwelligen Verschiebungen deutet auf eine größere Polarisierbarkeit des Hetero-Fulven-systems relativ zum chinoiden System der Fuchsons, da ersteres auf die Einführung der schlechteren auxochromen CH₃O-Gruppen etwas empfindlicher reagiert. Dementsprechend führt bei den Fuchsonen erst die Substitution mit (CH₃)₂N-Gruppen zur wesentlich gewichtigeren Beteiligung polarer Strukturen, wie z.B. v16'.

Tabelle 10: Solvatochromie bei den Fuchsonen v16a, b, c und dem 1.2.4-Triazafulven 44c

Verb.	Solvens ₁ ⁺⁾	$\bar{\nu}_1$ [cm ⁻¹]	Solvens ₂ ⁺⁾	$\bar{\nu}_2$ [cm ⁻¹]	$\bar{\nu}_2 - \bar{\nu}_1$	ΔE_T	Lit.
<u>44c</u>	CH ₃ CN	17330	Benzol	18020	690	11,5	--
<u>v16a</u>	Äthanol	26250	Äther	27640	1390	17,3	63,67
<u>v16b</u>	Äthanol	22470	Äther	25130	2660	17,3	64,--
<u>v16c</u>	Äthanol	18480	Äther	21000	2520	17,3	65

⁺⁾ E_T -Werte vergl. Tabelle 9, Äther: $E_T = 34,6$

b) Solvatochromie

Die bei den Fuchsonen wesentlich stärker ausgeprägte positive Solvatochromie (wiederum aus der Differenz der Wellenzahlen abgeschätzt, vergl. Tabelle 10) kann ebenfalls als Argument für deren geringere Polarisierbarkeit gedeutet werden. Eine langwellige Verschiebung von Absorptionsbanden wird durch einen gegenüber dem Grundzustand stärker polaren Anregungszustand erklärt, dessen Energieniveau durch Wechselwirkung mit polaren Lösungsmittelmolekülen stärker abgesenkt wird, als das des Grundzustandes⁶⁶. Dies bedeutet aber, daß bei den Fuchsonen eine höhere Differenz zwischen der Polarität von Grund- und Anregungszustand als bei dem hier als einziges vergleichbaren Fulven 44c besteht⁺⁾ .

Damit ist aber erneut eine relativ hohe Beteiligung der dipolaren Struktur 44 am Grundzustand der 1.2.4-Triazafulvene,

⁺⁾ Noch geringer dürfte diese Differenz bei dem *o*-(4-Dimethylaminophenyl)-2.6-bis-(4-methoxyphenyl)-1,2.4-Triazafulven v. H.TÜRCK¹⁵ sein, da der Übergang Benzol $\rightarrow$ Äthanol ($\Delta E_T = 27,3$) eine langwellige Verschiebung von 550 cm⁻¹ verursacht.

zumindest jedoch bei 44c, wahrscheinlich gemacht und somit auch die große Polarisierbarkeit dieses Systems.

Da für die zweitlängstwelligen UV-Banden der untersuchten Verbindungen kein Trend erkennbar ist, und die entsprechenden Daten der Fuchsonen z.T. nicht in der Literatur angegeben sind, wurde auf eine Aussage bezüglich des Substituenteneffektes und der Solvatochromie verzichtet.

Tabelle 11: Halochromie bei den Fuchsonen v16a, b, c und 1.2.4-Triazafulvenen 44a, b und c

Verb.	Neutralverbindung		Kation		$\bar{\nu}_1 - \bar{\nu}_2$	Lit.
	Solvens ₁	$\bar{\nu}_1$ [cm ⁻¹]	Solvens ₂	$\bar{\nu}_2$ [cm ⁻¹]		
<u>44a</u>	THF	22730	konz. H ₂ SO ₄	20830	1900	--
<u>44b</u>	Benzol	19800	CH ₃ COOH/HClO ₄	19120	780	--
<u>44c</u>	CH ₃ CN	17330	Acetonitril	15550	1780	--
<u>v16a</u>	Athanol	26250	konz. H ₂ SO ₄	21650	4600	63
<u>v16b</u>	Athanol	22470	konz. H ₂ SO ₄	20490	1980	64
<u>v16c</u>	Athanol	18480	Athanol/HCl	16810	1670	65

c) Halochromie

Vergleicht man die bathochrome Verschiebung der längstwelligen Banden beim Übergang von den Neutralverbindungen zu den entsprechenden Triarylkationen, so erscheinen - auch unter Berücksichtigung der ungleichen Bedingungen - die Stabilitätsgewinne für den Grundzustand der Triazafulvene 44a und c nahezu unabhängig vom Rest R zu sein, während bei den Fuchsonen ein etwas geringerer Wert bei v16c, aber ein wesentlich größerer bei v16a beobachtet wird. Geht man von der These aus, die Halochromie

sei ein Grenzfall der Solvatochromie, so folgt für das Triazafulven 44b die geringste Polaritätsdifferenz zwischen Grund- und Anregungszustand, also eine gewichtige Beteiligung der dipolaren Struktur 44' auch am Grundzustand. Etwas abgeschwächt läßt sich dies auch für die Fuchsonen v16b und v16c, insbesondere aber für das Fulven 44c aussagen. Dagegen deutet der große Halochromie-Effekt bei v16a darauf hin, daß der Grundzustand des Kations besser durch eine Fuchson-Hydroxonium-Struktur als durch eine Triarylmethylkation-Formel (vergl. v12 S.41) beschrieben wird. Entsprechendes wird auch für das Kation des Dimethylfuchsonimins v11 angegeben⁶⁹.

VI. Ditriazolo [2.3-a:2'.3'-d] pyrazine - Dimere der 1.2.4-Triazafulvene

1. Allgemeines

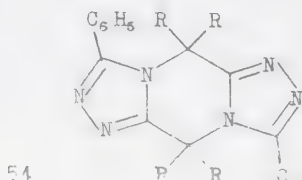
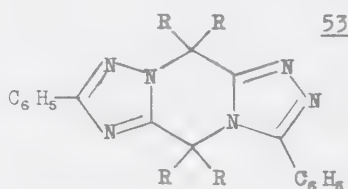
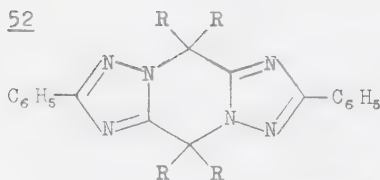
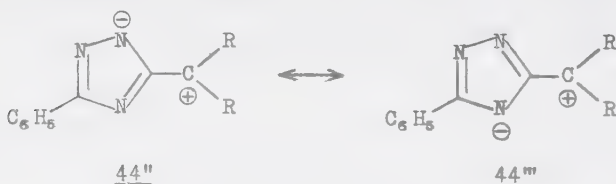
Aufgrund von HMO-Berechnungen an Fulvenen⁶⁸ wurde die experimentelle Erfahrung^{3,4} bestätigt, daß die höchste π -Elektronendichte in der 1- bzw. 4-Stellung, eine geringere in der 2- bzw. 3-Stellung und die niedrigste in der 6-Stellung anzutreffen ist⁶⁹: Elektrophile greifen bevorzugt an der 1-Position an und Nucleophile addieren sich an die 6-Position.

Der Ersatz von Kohlenstoff durch den elektronegativeren Stickstoff wird demnach in der 1-Stellung eine geringere Störung verursachen als in der 2-Stellung¹⁸. Naturgemäß verursachen mehrere Stickstoffatome in Abhängigkeit von ihrer Position eine wesentlich größere Störung. Als Indikator für die Veränderung der π -Elektronenverteilung kann die elektrophile Reaktivität der 6-Position betrachtet werden.

R.WEISS¹⁶ konnte die genannten Effekte am Beispiel von 1- und 2-Azafulvenen, 1.3- und 1.4- Diazafulvenen bzw. entsprechenden Heterofulvalenen teils durch Berechnung nach quantenmechanischen Näherungsverfahren präzisieren und teils auch experimentell bestätigen.

Unter Berücksichtigung dieser Ergebnisse wird der drastische Reaktivitätsunterschied zwischen Perphenyl-1.4-diazafulven¹² und Perphenyl-1.2.4-triazafulven verständlich (vergl. S.35). Denn es wird sowohl ein stabilisierender Phenylsubstituent entfernt, als auch ein N-Atom in der besonders empfindlichen 2-Position eingeführt.

In der Abwesenheit von Reaktionspartnern ist daher eine verstärkte Tendenz zur Dimerisierung (vergl. auch Lit.¹²) zu erwarten. Es sind zunächst drei Ditriazolo-pyrazine denkbar, entsprechend der Verknüpfung der dipolaren Grenzformeln 44'' und 44''' über die geladenen Zentren.



π -Elektronendichte-Berechnungen⁷⁰ und präparative Befunde^{38,70} für das Anion des 1.2.4-Triazols legen nahe, daß der Formel 44" größeres Gewicht zukommt. Daher sollte das Ditriazolo-[2.3-a:2'.3'-d]pyrazin 52, entstanden durch 1.6-6'.1'-Dimerisierung, als einziges oder überwiegendes Produkt zu erwarten sein, zumal auch sterische Faktoren das Entstehen von 53 und 54 benachteiligen dürften. Die Strukturformel 52 wird daher im Folgenden verwendet.

2. Dimeres und Hydrate des oligomeren Triphenyl-1.2.4-triazafulvens

Bei der Darstellung des Chlormethanhydrochlorids 43a·HCl wurde - vermutlich bedingt durch zu lange Reaktionsdauer - eine, im Gegensatz zu 43a·HCl in THF unlösliche Substanz als Nebenprodukt abgetrennt. Sie blieb auch nach der Behandlung mit Base in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich, konnte aber durch Vakuumsublimation gereinigt werden und zeigte den ungewöhnlich hohen Schmelzpunkt von 420° (Ausbeute 3%)

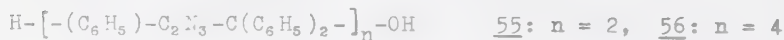
Das massenspektroskopisch ermittelte Molekulargewicht (Basispeak $m/e = 618$) und die analytisch bestimmte Zusammensetzung $C_{42}H_{30}N_6$ legen die Formulierung dieser Substanz als 3.5.5.8.10.10-Hexaphenyl-ditriazolo [2.3-a:2'.3'-d] pyrazin 52a (R = C_6H_5) nahe.

Die Entstehung von 52a kann man sich durch alkylierenden Angriff von 43a·HCl auf den, möglicherweise in geringer Kon-

zentration vorhandenen, unprotonierten Triazolring eines weiteren Moleküls 43a vorstellen, wonach unter Wiederholung des ersten Schrittes Cyclisierung eintritt. Auch hier kann man einen bevorzugten elektrophilen Angriff an N¹ erwarten, da nach den Untersuchungen von M.R. ATKINSON und J.B. POLYA⁷⁰ 3-Phenyl-1.2.4-triazole in der 2-H-Form vorliegen und für das 2-H-1.2.4-triazol die von R.D. BROWN und I.M. BASSET berechnete⁺⁾ Elektrodichten an N¹ am höchsten ist.

Als Beweis für die Zusammensetzung von 52a aus zwei Fulvenmolekülen 44a kann weiterhin die orangegelbe Farbe seiner Lösung in konz. Schwefelsäure ($\lambda_{\text{max}} = 478 \text{ nm}$, $\epsilon = 1400$) dienen, welche praktisch identisch mit der des Carbinols 10a im gleichen Solvens ist. In beiden Lösungen liegt wahrscheinlich das "Hetero-Triarylmethylkation" 47a vor. Da diese Lösungen sich langsam entfärben, kann aus den beobachteten Extinktionen nicht auf die Zahl der Fulveneinheiten pro Molekül 52a geschlossen werden.

Eine Substanz, die in den harzigen Folgeprodukten von 44a dünnschichtchromatographisch zu etwa 40% enthalten war, konnte in schlechter Ausbeute (17%) isoliert werden. Die Analysenwerte lassen sich am besten mit der Bruttoformel $\text{C}_{42}\text{H}_{32}\text{N}_6\text{O}$, also dem Hydrat eines Dimeren von 44a, möglicherweise mit der Struktur 55, interpretieren.



Das Massenspektrum dieser Verbindung liefert nur wenig zusätz-

⁺⁾ Zitiert nach Lit.⁷¹

liche Informationen. Es registriert als höchste Massenzahl die des Dimeren ($m/e = 618$) mit seinem Hauptfragment $m/e = 541$ ($618 - C_6H_5$), als intensivstes Signal das protonierte 44a ($m/e = 310$) und als Beweis für die Anwesenheit von Sauerstoff das des Benzoyl-Kations ($m/e = 105$).

Das Elektronenspektrum in konz. Schwefelsäure ist wiederum mit dem von 10a identisch, zeigt jedoch erheblich größere Extinktionskoeffizienten.

Ob es sich bei dieser Substanz um ein Addukt von nicht umgesetztem 10a an (durch Dehydrohalogenierung von 43a gebildetes) 44a oder ein Hydrolyseprodukt aus höheren Oligomeren handelt, das erst bei der Aufarbeitung gebildet wurde, kann gegenwärtig nicht entschieden werden.

Eine weitere, in den obigen Harzen zu etwa 10% enthaltene Komponente wurde durch dünnschichtchromatographischen Vergleich als Hauptprodukt eines Dehydratisierungsversuches von 10a mit Thionylchlorid in Eisessig identifiziert. Ihr muß nach den Analysenwerten sogar die Formel $C_{84}H_{62}N_{12}O$ also eines Hydrates des tetrameren 44a, möglicherweise mit der Struktur 56, zugeordnet werden.

Auch diese Substanz zeigt im Infrarotspektrum NH - bzw. OH -Valenzbanden, in konz. Schwefelsäure ein praktisch identisches Elektronenspektrum wie 55, jedoch mit etwa verdreifachten Extinktionskoeffizienten und ein sehr ähnliches Massenspektrum, in dem das bei 55 nur schwach registrierte Ion des Dimeren ($m/e = 618$) eines der intensivsten Signale stellt.

Aus Mangel an größeren Substanzmengen konnte weder bei 55 noch bei 56 eine genauere Strukturuntersuchung vorgenommen werden.

3. 5.5.10.10-Tetrakis-(4-methoxyphenyl)-3.8-diphenyl-ditriazolo[2.3-a:2'.3'-d]pyrazin. (52b R = 4-C₆H₄-OMe)

Im Gegensatz zu der leicht vermeidbaren Entstehung von 52a bei der Darstellung von 43a·HCl konnte die Bildung von Di- oder Oligomeren des Fulvens 44b nur unter ganz bestimmten Voraussetzungen vermieden werden. Unter den üblicherweise angewendeten Bedingungen¹² entstanden aus 10b stets Folgeprodukte von 43b, aus denen 52b in 70-proz. Ausbeute isoliert wurde. Die Strukturzuordnung erfolgte aufgrund der Analysendaten, des hohen Schmelzpunktes (350°), des massenspektrometrisch ermittelten Molekulargewichtes (intensivstes Signal: m/e = 738) und des PMR-Spektrums, in welchem die vier Methoxygruppen nur ein scharfes Signal liefern (bei 100° in Pyridin 6,36τ).

Das Elektronenspektrum von 52b in konz. Schwefelsäure gleicht völlig dem von 10b im gleichen Milieu, weist jedoch nahezu verdoppelte Extinktionskoeffizienten auf. Dies ist zu erwarten, wenn man davon ausgeht, daß 10b in konz. Schwefelsäure in das Kation 47b übergeht, welches auch durch Dissoziation des zweifach protonierten 52b gebildet wird. Erwartungsgemäß lieferte die intensiv rotviolette Lösung von 52b in konz. Schwefelsäure nach der Zerlegung mit Eis das Carbinol 10b in 92-proz. Ausbeute.

4. 5.5.10.10-Tetrakis-(4-dimethylaminophenyl)-3.8-diphenyl-
ditriazolo[2.3-a:2'.3'-d]pyrazin (52c R = 4-C₆H₄-NMe₂)

Aus den Lösungen des Triazafulvens 44c konnte nach dem Verblässen der Fulvenfarbe in nahezu quantitativer Ausbeute das Dimere 52c gewonnen werden. Aus der Tatsache, daß 52c auch in geringerem Maße im Verlauf der Darstellung von 10c beim Neutralisieren der essigsäuren Lösung mit 2n-Natronlauge entsteht (vergl. S.25), kann man sowohl auf die schon früher erwähnte, hohe Dimerisierungstendenz, als auch auf eine geringe Elektrophilie von 44c in der 6-Position schließen, insbesondere da die tiefblaue Fulvenfarbe sogar in Gegenwart von Hydroxylionen einige Minuten lang sichtbar ist.

Analyse, Molekulargewicht (Massenspektrometrisch, m/e = 790), PMR-Spektrum (nur ein scharfes Singulett bei 7,26 τ für die acht N-Methylgruppen) und auch der hohe Schmelzpunkt von 367° sprechen für Struktur 52c. Auch das Elektronenspektrum von 52c in Eisessig ist mit dem von 10c nahezu identisch, sofern beide Lösungen vor Aufnahme der Spektren zum Sieden erhitzt wurden. Zwar sind die Extinktionskoeffizienten für 52c geringer als die für 12c und auch das Perchlorat 47c gewonnenen Werte, dies kann jedoch mit einer unvollständigen Dissoziation erklärt werden.

5. Spektrale Befunde

a) Elektronenspektren

In Tabelle 12 sind die Elektronenspektren der Dimeren 52 und die substituierter 3-Phenyl-1.2.4-triazole in Acetonitril gegenübergestellt.

Tabelle 12: Elektronenspektren von substituierten 3-Phenyl-
1.2.4-triazolen in Acetonitril

Substituent in Position				$\lambda_{\max}$ [nm]		(ϵ)	
Verb.	1	4	5				
<u>20</u>	H	-	H	254	S ⁺⁺⁾ (15100)	241	(15300)
<u>22</u>	C ₆ H ₅ CH ₂	-	H	282 245	{ 500 } (20900)	275 S	(850)
<u>14b</u>	C ₆ H ₅ CH ₂		(C ₆ H ₅) ₂ CH	239	S (14900)		
<u>26a</u>	C ₆ H ₅ CH ₂	-	(C ₆ H ₅) ₂ COH	283	(480)	247	(19200)
<u>26b</u>	C ₆ H ₅ CH ₂	-	(MeOC ₆ H ₄) ₂ COH	280 255 S	(3400) (19400)	266 S	(10600) (36400)
<u>26c</u>	C ₆ H ₅ CH ₂	-	(Me ₂ NC ₆ H ₄) ₂ COH	307	S (5700)	265	(50300)
<u>30a</u>	C ₆ H ₅ CH ₂	-	(C ₆ H ₅) ₂ CH	283	S (620)	248	(20600)
<u>30c</u>	C ₆ H ₅ CH ₂	-	(Me ₂ NC ₆ H ₄) ₂ CH	301	S (5170)	262	(45800)
<u>52a</u>	?	?	(C ₆ H ₅) ₂ C-	264 S 248	(- ⁺) (- ⁺)	253 S	(- ⁺)
<u>52b</u>	?	?	(MeOC ₆ H ₄) ₂ C-	281 254 S	(5200) (36500)	265 S	(18400) (61800)
<u>52c</u>	?	?	(Me ₂ NC ₆ H ₄) ₂ C-	305 S 251	(4800) (29500)	270	(32700)

⁺⁾ Wegen Schwerlöslichkeit nur qualitatives Spektrum.

⁺⁺⁾ Schultern sind mit S gekennzeichnet

Nach den Ergebnissen einer Untersuchung an substituierten 3-Phenyl-1.2.4-triazolen³⁸ war von vornherein kein signifikanter Unterschied zu erwarten, da das Strukturelement eines Benzamidins, welches für die charakteristische UV-Absorption dieser Triazole verantwortlich ist, in 52 und seinen Isomeren vorliegt. Weiterhin muß auch die Lage der Absorptionsbanden von 4-Methylanisol⁺) und N.N-Dimethyl-4-toluidin⁺⁺) bei der Diskussion der Spektren von 52b und 52c berücksichtigt werden.

E.M.BURGESS und J.P.SANCHEZ²¹ beschreiben ein Dimeres des Triphenyl-1.2.4-triazafulvens 44a mit dem Schmp. 291-293° und ordnen ihm ohne Angabe von Argumenten die Struktur 52a zu. Möglicherweise handelt es sich bei dieser und der oben (S.54) beschriebenen Substanz um zwei der drei möglichen Isomeren. Dann aber könnte man dem höherschmelzenden Isomeren die Struktur mit dem höchsten Symmetriegrad, also 52a zuordnen.

b) Massenspektren

Aus den Massenspektren der dimeren Fulvene kann man zwar die Molekulargewichte und auch die zu erwartenden Fragmentierungen, wie z.B. den Verlust eines der aromatischen Reste R in 5- bzw. 10-Position, oder auch den Zerfall in die Monomeren ablesen, jedoch ist so gut wie kein Hinweis vorhanden, der die Strukturformeln 52 bzw. 54 stützen bzw. widerlegen würde. Schon das

⁺) 286 (1600) 279 (1900) 223 (2400)⁷²

⁺⁺) 259 (2200) 211 (8600) 183 (36100)⁷³. Eine, nach H.A.STAAR⁶⁰ zu erwartende längerwellige Bande ist nicht angegeben.

Fragment $(M - C_6H_5CN)^+$, welches die aus beiden Strukturen denkbare Abspaltung von Benzonitril⁷⁴ anzeigen würde, ist bei 52a nicht, bei 52c sehr schwach und bei 52b schwach erkennbar. Dagegen ist eine Stickstoffabspaltung⁷⁵, welche als Beweis für die Struktur 54 dienen könnte, anhand des Fragmentes $(M - 28)^+$ nur bei 52a schwach zu erkennen, fehlt aber in den Spektren von 52b und 52c.

Bemerkenswert dürfte die Beobachtung sein, daß die Fragmente, welche den Kationen 47a, b und c entsprechen $(1/2 M + 1)^+$, stets wesentlich intensiver registriert werden, als die der zugehörigen Fulvene 44 $(1/2 M)^+$. Möglicherweise erfolgt die Fragmentierung der Dimeren nach vorhergehender Protonierung bevorzugt gegenüber dem entsprechenden Zerfall des Molekülions M^+ oder des - ebenfalls beobachteten⁷⁶ - zweifach geladenen Molekülions M^{++} .

Unter den Signalen, die man den Fragmenten der Fulveinheiten $(1/2 M)^+$ zuschreiben kann, ist $(1/2 M - 131)^+$ $[131 = N_2 + C_6H_5CN]$ besonders interessant und auch in allen Spektren deutlich erkennbar. Es zeigt einen Zerfall der Fulvene 44 in Stickstoff, Benzonitril und als Restfragment Diarylmethylen-carbene bzw. deren Umlagerungsprodukte, die Diarylacetylene an (vergl. dazu S. 2 u. 3). Dagegen ist die photochemisch aus dem Triphenyl-1.2.4-triazafulven 44a erfolgende Stickstoffeliminierung²¹ anhand des Fragments $(1/2 M - N_2)^+$ nur bei 52b und 52c schwach erkennbar.

c) PMR-Spektren - Strukturargumente

Die bisher (vergl. S. 57 u. 58) angeführten Argumente für die Struktur 52 bzw. 54 der Dimeren stützen sich neben den Elektronenspektren auf PMR-Spektren, welche wegen der Schwerlöslichkeit von 52b und 52c in Pyridin bei 100° aufgenommen worden waren. 52a erwies sich als zu schwer löslich, so daß nur qualitativ die Lage der UV-Maxima angegeben werden konnte (vergl. S. 59).

In Anlehnung an die Beweisführung, welche für die Strukturzuordnung von 39 (vergl. S. 31) angewendet wurde, sollte auch hier mit Hilfe der PMR-Signale der Phenylprotonen eine Entscheidung möglich sein. Zu diesem Zweck wurden PMR-Spektren von 52b und 52c in Hexadeuterodimethylsulfoxyd, (wegen der schlechten Löslichkeit bei 110 bzw. 130°) aufgenommen⁺).

Aus den Daten der Tabelle 13 (S.63) erkennt man, daß die Signale der Phenylprotonen bei den Carbinolen 10b und 10c, dem entschirmenden Einfluß des Heteroaromaten entsprechend, in zwei Multipletts mit dem Abstand von 0,67⁺⁺) bzw. 0,65 τ aufgespalten werden. Bei den Dimeren 52b und 52c ist diese Aufspaltung zwar etwas geringer geworden, 0,47 bzw. 0,52 τ , aber da die Form und das Flächenverhältnis der Signale unver-

⁺) Herrn Dipl.Chem. H.Polzer sei für die Aufnahme dieser Spektren mit dem Varian HA-60-IL gedankt.

⁺⁺) Dieser Wert verringert sich bei 110° auf 0,55 τ .

Tabelle 13: PMR-Spektren der Carbinole 10b und 10c sowie der dimeren Fulvene 52b und 52c in Hexadeuterodimethylsulfoxyd TMS (intern) = 10 τ

Verb.	Protonenart	τ	relat.Fläche	Bemerkungen
<u>10b</u>	CH ₃ -O-	6,25	6	s
(25°)	-C ₆ H ₄ -	3,01 2,45) A ₂ B ₂	4 4	J = 8,7 Hz
	C ₆ H ₅ - $\left(\begin{smallmatrix} m, p \\ o \end{smallmatrix} \right)$	2,52 1.85	3 2	m m
<u>10c</u>	(CH ₃) ₂ N-	7,17	12	s
(25°)	-C ₆ H ₄ -	3,30 2,64) A ₂ B ₂	4 4	J = 9,0 Hz
	C ₆ H ₅ - $\left(\begin{smallmatrix} m, p \\ o \end{smallmatrix} \right)$	2,56 1.91	3 2	m m
<u>52b</u>	CH ₃ -O-	6,29	12	s
(110°)	-C ₆ H ₄ -	3,16 2,91) A ₂ B ₂	8 8	J = 8,4 Hz
	C ₆ H ₅ - $\left(\begin{smallmatrix} m, p \\ o \end{smallmatrix} \right)$	2,61 2,14	6 4	m m
<u>52c</u>	(CH ₃) ₂ N-	7,14	24	s
(130°)	-C ₆ H ₄ -	2,39 2,97) A ₂ B ₂	8 8	J = 9,6 Hz
	C ₆ H ₅ - $\left(\begin{smallmatrix} m, p \\ o \end{smallmatrix} \right)$	2,62 2,10	6 4	m m

ändert geblieben ist, kann diese Beobachtung auf die erhöhte Temperatur zurückgeführt werden. Es ist zumindest wahrscheinlicher, daß eine temperaturbedingte Torsionsschwingung die beobachtete Veränderung der Signale hervorruft, als daß die Struktur 54 dafür verantwortlich sein sollte. Denn in der Formel 54 sollte - koplanare Anordnung der Phenylreste vorausgesetzt - zu dem abschirmenden Einfluß des Heterocyclus ein abschirmender Effekt der 4-substituierten Phenylreste in 5- bzw. 10-Stellung berücksichtigt werden, der nur einseitig wirken dürfte und daher das Aufspaltungsbild komplizieren müßte.

V. Cycloadditionen der 1.2.4-Triazafulvene

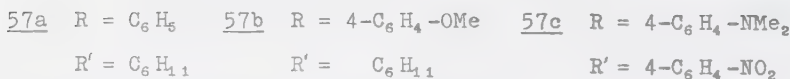
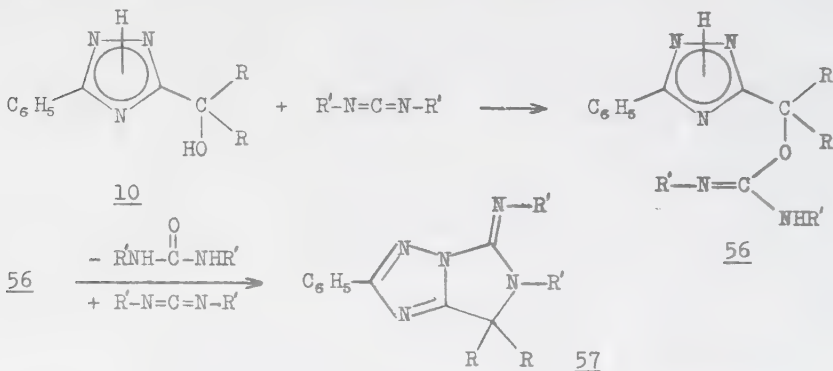
1. Allgemeines

Die Wasserabspaltung aus den Carbinolen 10 mit Hilfe von Carbodiimiden ⁷⁷ oder 1-Diäthylaminopropin ⁷⁸, welche zur Darstellung der freien 1.2.4-Triazafulvene wegen der nachfolgend möglichen Cycloaddition nicht geeignet erschien, kann als gutes Argument für das Auftreten dieser Verbindungen herangezogen werden, sofern sich bei diesen Umsetzungen Cycloaddukte nachweisen lassen.

Es lassen sich zwar auch Chemismen denken, über welche die Entstehung der - nur im Fall der Carbodiimide isolierbaren - 1:1-Addukte erklärt werden kann, jedoch erscheint ein Verlauf über die Isoharnstoffe 56 am wahrscheinlichsten, da ein solcher in einem Fall isoliert werden konnte. Abspaltung der entsprechenden Harnstoffe aus 56 sollte dann die Fulvene 44 ergeben, welche

mit überschüssigem Carbodiimid zu den Cycloaddukten 57 weiter reagieren könnten.

Die Struktur der Addukte 57 sollte durch die elektronischen Gegebenheiten bei den, als 1.3-Dipole aufzufassenden, 1.2.4-Triazafulvenen (vergl. Formel 44", S.53) einerseits und die bekannte Reaktionsweise der Carbodiimide andererseits vorherzusagen sein. Nach den bisherigen Erfahrungen sollte beispielsweise das 5-Cyclohexylimino-6-cyclohexyl-7.7-diaryl-2-phenyl-imidazolo[3.4-b]triazol 57 als einziges oder überwiegendes Addukt von Dicyclohexylcarbodiimid an 44" zu erwarten sein.



2. Addukte mit Dicyclohexylcarbodiimid

Die Reaktion des Carbinols 10a mit Dicyclohexylcarbodiimid (DCCI) verlief selbst beim Kochen in Äthylenglycoldimethyl-äther recht langsam. Nachdem dünnschichtchromatographisch kein 10a mehr nachweisbar war, wurde überschüssiges Carbodiimid durch Zusatz von Ameisensäure zerstört und neben

N.N'-Dicyclohexylharnstoff farblose Harze, 10a und das Addukt 57a ($R = C_6H_5$, $R' = C_6H_{11}$) in 12-proz. Ausbeute isoliert. Sowohl die schlechte Ausbeute, als auch die Rückgewinnung von 10a legen die Vermutung nahe, daß entweder die Cycloaddition des Carbodiimids langsam gegenüber einer Oligomerisierung des Fulvens erfolgte, oder das Primärprodukt der Umsetzung, vermutlich 56a ($R = C_6H_5$, $R' = C_6H_{11}$), unter den Reaktionsbedingungen nur langsam in das Fulven 44a und N.N'-Dicyclohexylharnstoff zerfiel, aber mit Säure 10a zurücklieferte.

Die weniger träge verlaufende Umsetzung von 10b mit DCCI ergab dementsprechend das Cycloaddukt 57b ($R = 4-C_6H_4-OCH_3$, $R' = C_6H_{11}$) in etwas besserer Ausbeute (38%), jedoch entstanden auch hier vorwiegend farblose Harze und ein Teil des Carbinols wurde zurückgewonnen.

Auch die Reaktion von 10c mit DCCI in siedendem THF wurde untersucht. Da hier fast keine Umsetzung stattfand, wurde als saurer Katalysator 1 Molprozent 47c zugesetzt. Zwar konnte nunmehr im Dünnschichtchromatogramm ein neuer Substanzfleck beobachtet werden, jedoch wurde bei der Aufarbeitung überwiegend 10c zurückgewonnen. Aus der Mutterlauge resultierte ein tiefgrünes Öl und der Versuch einer säulenchromatographischen Trennung führte zur Zersetzung unter gleichmäßiger Grünfärbung des Adsorbens (Kieselgel).

Ebenfalls keine Reaktion trat ein, wenn 47c mit Dicyclohexylcarbodiimid in THF rückfließend gekocht wurde. Dieser Mischung wurde daher bei Raumtemperatur Hünigbase zugesetzt, um ein eventuell im Gleichgewicht mit den Ausgangssubstanzen stehen-

des Primäraddukt zu deprotonieren. Der sofortige Farbumschlag nach tiefblau widerlegte diese Annahme, aber auch jetzt trat keine Cycloaddition ein, da nach 2 Stunden lediglich das Dimer 52c (51%) und nicht umgesetztes, da schwerlösliches 47c (43%) zurückgewonnen wurden. In der Mutterlauge ließ sich dünn-schichtchromatographisch weiteres 52c und ebenfalls die oben erwähnte nicht isolierbare Substanz - möglicherweise ein Cycloaddukt - nachweisen.

Diese Befunde lassen den Schluß zu, daß einerseits die Acidität von 47c nicht ausreicht, um das Carbodiimid zu protonieren, und andererseits 47c nicht genügend elektrophil bzw. 44c nicht genügend nucleophil ist, um einen direkten Angriff zu erzielen.

3. Addukte mit Bis-(4-nitrophenyl)-carbodiimid.

Das wesentlich reaktivere Bis-(4-nitrophenyl)-carbodiimid wurde ebenfalls mit den Carbinolen 10a, b und c umgesetzt. Aus dem Produktgemisch der Reaktion von 10a wurde in 62-proz. Ausbeute eine gelbe kristalline Substanz der Bruttoformel $C_{34}H_{25}N_7O_5$ isoliert, deren Infrarotspektrum auf eine assoziierte NH-Valenz (3600-3000/cm) und eine C=N-Doppelbindung (1663/cm) hinwies. Dies und die leichte thermische Zersetzung unter Abscheidung von N.N'-Bis-(4-nitrophenyl)-harnstoff legen nahe, diese Substanz als Isoharnstoff 56 ($R = C_6H_5$, $R' = 4-C_6H_4-NO_2$) zu formulieren.

Das Massenspektrum stützt diese Ansicht, da erwartungsgemäß das Molekülion nicht registriert wird, aber dessen Bruch-

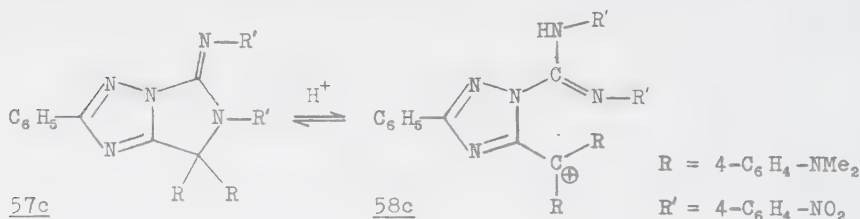
stücke: Carbinol 10a und Bis-(4-nitrophenyl)-carbodiimid registriert man als intensivste Signale. Auch die gleichfalls denkbare Fragmentierung von 56 zu dem Fulven 44a und dem Harnstoff kann man aus dem Massenspektrum ablesen, allerdings wird - vermutlich wegen seiner Schwerflüchtigkeit - nicht das Ion des N.N'-Bis-(4-nitrophenyl)-harnstoffs selbst beobachtet, sondern seine Fragmente, wie z.B. das 4-Nitrophenylisocyanat ($m/e = 164$).

Der naheliegende Versuch, den thermischen Zerfall von 56 in Gegenwart von weiterem Carbodiimid durchzuführen und damit dessen Addition an das in situ zu erwartende Fulven 44a zu erreichen, führte zu Produktgemischen, aus denen neben dem N.N'-Bis-(4-nitrophenyl)-harnstoff keine definierte Substanz isoliert werden konnte.

Bei der Umsetzung des Carbinols 10b mit Bis-(4-nitrophenyl)-carbodiimid entstand wiederum ein Produktgemisch, in welchem dünn-schichtchromatographisch neben dem Harnstoff und 10b zwei neue gelbe Substanzen erkennbar waren. Möglicherweise lagen hier Addukte der Struktur 56 und 57 vor, da diese Substanzflecken mit konz. Schwefelsäure die typische blaue bis rotviolette Farbreaktion zeigten, welche auch zum Nachweis von 57b, 52b, 26b und 10b dienen kann (vergl. Tabelle 14 S.71).

Das Substanzgemisch lieferte bei der präparativen Schichtchromatographie zwar gut getrennte Zonen, jedoch trat offenbar beim Eluieren mit Äthanol Hydrolyse ein, da im Eluat neben 10b und dem Harnstoff nur noch geringe Anteile der gesuchten Produkte nachweisbar waren.

Dagegen ergab die Umsetzung von 10c mit Bis-(4-nitrophenyl)-carbodiimid nach säulenchromatographischer Reinigung eine gelbe kristalline Substanz (34%) welcher die Struktur 57c ($R = 4\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NMe}_2$, $R' = 4\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2$) zugeordnet werden kann. Schon die Beobachtung, daß die in Lösung gelbe Substanz sich auf der Kieselgelplatte grün färbte und auch bei der Säulenchromatographie als lindgrüne Zone wanderte, deutete auf das Vorhandensein des Chromophors von 47c in 57c, das Elektronenspektrum in Eisessig ($\lambda_{\text{max}} = 685$, $\epsilon = 46100$) bestätigte dies (vergl. Tabelle 14 S.71). Möglicherweise liegt in der leichten Protonierbarkeit von 57c auch der Schlüssel für die vergeblichen Isolierungsversuche der entsprechenden Verbindungen 57 mit $R = \text{C}_6\text{H}_5$ bzw. $4\text{-C}_6\text{H}_4\text{-OCH}_3$.



Es scheint, daß der basischere Bicyclus 57c ein hydrolysenresistentes Kation 58c bildet, das nicht mit Feuchtigkeit aus der Luft, dem Solvens oder dem Adsorbens reagierte und deswegen als einziges die Chromatographie überstand, während die nicht isolierbaren Cycloaddukte 57 infolge der höheren Reaktivität der zugehörigen Kationen 58 ($R = \text{C}_6\text{H}_5$ bzw. $4\text{-C}_6\text{H}_4\text{-OCH}_3$) hydrolysiert wurden. Die Annahme eines Kations 58c ist durch die Farberscheinungen bei der Chromatographie wegen der schwach sauren Eigenschaften von Kieselgel berechtigt, und die Reversibilität der Reaktion 57c $\rightarrow$ 58c konnte durch einen Reagenzglas-

versuch bewiesen werden: Eine benzolische Lösung von 57c färbte sich auf Zusatz von wenig Eisessig grün, Hünigbase regenerierte die gelbe Farbe und dünnschichtchromatographisch ließ sich in der Lösung nur 57c und keine andere Substanz nachweisen.

Ein weiterer Hinweis zugunsten von 57 ist darin zu sehen, daß das Dimere 52c in geringem Maße beim Umkristallisieren von 57c gebildet wird. Auch das Massenspektrum zeigt die leichte Rückspaltung des Cycloadduktes in die Komponenten, da diese die intensivsten Signale verursachen, das Molekölion aber nicht registriert wird.

4. Strukturbeweis und spektrale Eigenschaften der Cycloaddukte

Der oben erwähnte Nachweis des Chromophors von 47c im Addukt 57c bei der reversiblen Protonierung schon in Essigsäure findet seine Analogie in dem Elektronenspektrum des Adduktes 57b in 89-proz. Phosphorsäure. Wie die Zahlen der Tabelle 14 zeigen, wird bei allen untersuchten Verbindungen, welche den Chromophor von 47b enthalten, ein sehr ähnliches Elektronenspektrum gefunden, sofern das Lösungsmittel die Ausbildung entsprechender Kationen ermöglicht.

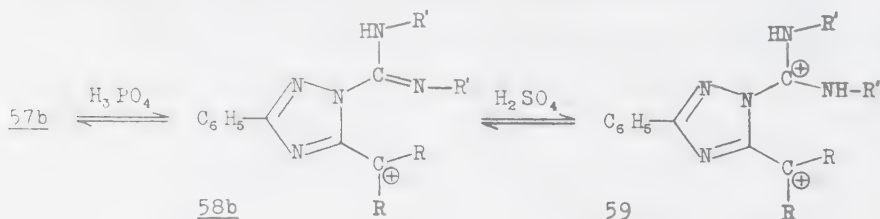
Dabei fällt nur in den Spektren des Cycloadduktes 57b eine signifikante Änderung auf, wenn man die Daten in Phosphorsäure mit denen in Schwefelsäure vergleicht. Höchstwahrscheinlich liegt in den rotvioletten Lösungen von 57b in H_3PO_4 das Kation 58b ($R = 4-C_6H_4-OCH_3$, $R' = C_6H_{11}$) vor, welches aus 57b durch Protonierung an der Iminofunktion und Ringöffnung entsteht. Daß dieser Reaktionsschritt wiederum reversibel verlaufen

Tabelle 14: Die beiden längstwelligen UV-Absorptionsbanden substituierter Diaryl-[3-phenyl-1.2.4-triazolyl-(5)]-methyl-Kationen in verschiedenen Medien

Verb.	Solvens	R	R'	$\lambda_{\max}$ (ϵ)	$\lambda_{\max}$ (ϵ)
<u>10a</u>	H ₃ PO ₄	C ₆ H ₅	-	260 S 1500	251 1800
<u>10a</u>	H ₂ SO ₄	"	-	480 3700	276 29600
<u>26a</u>	H ₂ SO ₄	"	-	360 780	261 15700
<u>57a</u>	H ₂ SO ₄	"	C ₆ H ₁₁ -	- -	257 30400
<u>10b</u>	H ₃ PO ₄	4-C ₆ H ₄ -OMe	-	565 56700	399 14400
<u>10b</u>	H ₂ SO ₄	"	-	565 57600	395 12900
<u>26b</u>	H ₃ PO ₄	"	-	590 72900	415 6700
<u>26b</u>	H ₂ SO ₄	"	-	570 55300	400 13800
<u>57b</u>	H ₃ PO ₄	"	C ₆ H ₁₁ -	580 12400	370 3600
<u>57b</u>	H ₂ SO ₄	"	-	625 46800	440 7400
<u>10c</u>	CH ₃ COOH	4-C ₆ H ₄ NMe ₂	-	650 81900	436 13200
<u>26c</u>	CH ₃ COOH	"	-	662 20900	438 3800
<u>47c</u>	CH ₃ CN	"	-	643 ⁺) 87000	438 19500
<u>57c</u>	CH ₃ COOH	"	4-C ₆ H ₄ -NO ₂	685 46100	445 7400

⁺) Der Übersichtlichkeit halber ist eine Schulter bei 588 nm (54100) nicht in der Tabelle aufgeführt.

dürfte, wird durch die Entfärbung beim Verdünnen mit Wasser und das erneute Auftreten der Farbe beim Zusatz weiterer konzentrierter Phosphorsäure nahegelegt, wenngleich bislang keine Untersuchung der entfärbten Lösungen erfolgt ist.



R = 4-C₆H₄-OMe . R' = C₆H₁₁

Das in 58b erkennbare Strukturelement eines Amidins macht es verständlich, daß der Übergang in das stärker protonierende Lösungsmittel konz. Schwefelsäure mit dem Auftreten des Di-kations 59 verbunden ist. Auch hier bildet Wasserzusatz zu der blauvioletten Lösung reversibel das Monokation 58b zurück.

Dagegen dürfte die geringe langwellige Verschiebung beim Übergang von Schwefelsäure zu Phosphorsäure im Falle des Carbinols 26b wohl eher auf eine Änderung der Solvation als eine Änderung des Protonierungsgrades zurückzuführen sein.

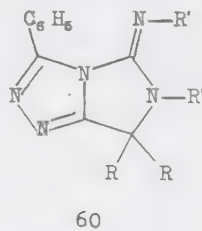
Während für die Verbindungen mit dem Bis-(4-dimethylaminophenyl)-methyl-Strukturelement 10c, 26c, 52c und 57c die Elektronenspektren in Eisessig die Verwandtschaft zu dem Kation 47c unterstreichen, gilt entsprechendes nicht für das Addukt 57a und das Carbinol 26a. Beide lösen sich, im Gegensatz zu den Verbindungen 10a und 52a, in konz. Schwefelsäure ohne Farbeffekt und die gemessenen Absorptionsbanden lassen sich auf den protonierten Triazolring zurückführen (vergl. Tabelle 6 S.40). Zur Erklärung dieses abweichenden Verhaltens kann die relativ schlechte Resonanzstabilisierung des Kations 58a ($R = C_6H_5$, $R' = C_6H_{11}$) einerseits und die, durch die Benzylgruppe bei 26a bzw. 31a ($R = C_6H_5$) behinderte Solvation des Triazolrings andererseits angeführt werden.

Weitere Hinweise auf die Struktur der Addukte lassen sich aus den IR, PMR- und Massenspektren entnehmen.

So erscheinen in den Infrarotspektren die erwarteten Absorptionsbanden der C=N-Strukturelemente bei 1690/cm (57a), 1700/cm (57b) und 1689/cm (57c).

Aus den Massenspektren erkennt man einen bevorzugten Zerfall der Molekülionen, welche bei 57a und 57b die intensivsten Signale liefern, in Ionen, die den zugrundeliegenden, aber protonierten Fulvenen entsprechen, vermutlich also den Kationen 47a bzw. 47b. Erwartungsgemäß werden auch die charakteristischen Fulvenfragmente registriert (vergl. S. 61) und recht intensiv Fragmente, welche dem um eine Masseneinheit verminderten Dicyclohexylcarbodiimid entsprechen. Das thermisch labile 57c liefert, wie bereits erwähnt, kein Molekülionensignal, die Hauptfragmente entsprechen hier dem Kation des Fulvens 44c und des Bis-(4-nitrophenyl)-carbodiimids.

Zur Klärung der Struktur liefern die Massenspektren keinen Hinweis, da weder die Abspaltung von Benzonitril⁷⁴, welche bei 57 und 60 möglich wäre, noch die wenig wahrscheinliche Abspaltung von Stickstoff⁷⁵, welche nur aus 60 erfolgen könnte, beobachtet wird.



Dagegen erbringen die PMR-Spektren der Addukte (Tabelle 15 S. 74) im Vergleich mit denen der Carbinole 10b und 10c (vergl. Tabelle 13 S. 63) einen deutlichen Hinweis auf den Strukturtyp 57. Die beobachtete Aufspaltung der Phenylprotonensignale in den Spektren von 10b und 10c (0,67 bzw. 0,65τ) wiederholt sich in den Spektren von 57a und 57b (0,62 bzw. 0,59τ). Sie kann nur eintreten, wenn eine koplanare Anordnung des Phenylrestes

Tabelle 15: PMR-Spektren der Addukte 57a, b und c in Hexa-deuterodimethylsulfoxyd, TMS (intern) = 10τ

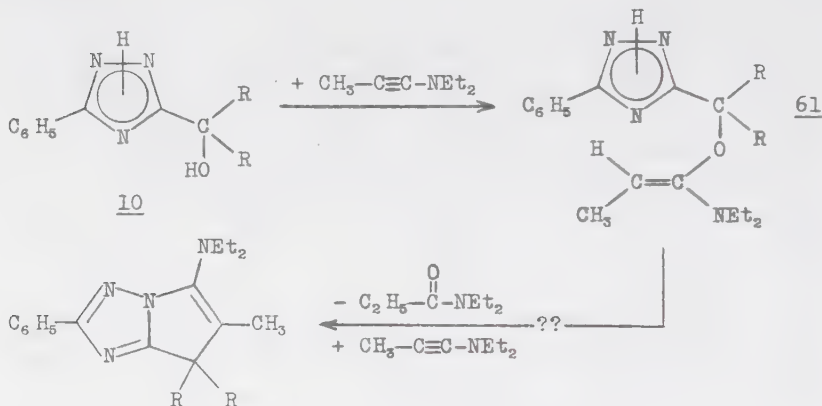
Verb.	Protonenart	τ	relat.Fläche	Bemerkung
<u>57a</u>	$C_6H_{11}-$	9,18-7,95	22	breit
	(7.7-) C_6H_5-	2,55	10	m
	$(2-)C_6H_5-\left\{\begin{smallmatrix} m, p \\ o \end{smallmatrix}\right\}$	2,55 1,93	3 2	m m
<u>57b</u>	$C_6H_{11}-$	9,24-7,90	22	breit
	CH_3-O-	6,20	6	s
	$-C_6H_4-$	$\begin{smallmatrix} 2,93 \\ 2,70 \end{smallmatrix} \right) A_2B_2$	4 4	$J = 8,7 \text{ Hz}$
	$C_6H_5-\left\{\begin{smallmatrix} m, p \\ o \end{smallmatrix}\right\}$	2,45 1,86	3 2	m m
<u>57c</u>	$(CH_3)_2N-$	7,08	12	s
	$-C_6H_4-(NMe_2)$	$\begin{smallmatrix} 3,18 \\ 2,70 \end{smallmatrix} \right) A_2B_2$	4 4	$J = 9,0 \text{ Hz}$
	$-C_6H_4-(NO_2)$	2,84-2,28	7	breit
	und C_6H_5-	2,18-1,62	6	breit

in 3-Stellung des Triazolringes mit diesem vorliegt⁴⁵. Diese Anordnung ist bei 57 ungestört möglich, nicht aber bei 60.

Die entsprechenden Zahlen für das Addukt 57c können nicht mit so großer Genauigkeit aus dem PMR-Spektrum entnommen werden, da im Bereich des Multipletts der zwei ortho-Phenylprotonen eine Hälfte und im Bereich der drei meta-para-Phenylprotonen die zweite Hälfte zweier A_2B_2 -Systeme liegt, die den beiden 4-Nitrophenylgruppen zugeordnet werden müssen. Die relative Fläche der beiden Signalgruppen (6 : 7) beweist aber wiederum eine ähnliche Aufspaltung der Phenylprotonensignale (wie oben) und damit eine analoge Struktur.

5. Umsetzungen mit 1-Diäthylaminopropin

Das in der letzten Dekade intensiv untersuchte 1-Diäthylaminopropin sollte ebenfalls ein geeigneter Reaktionspartner zur Dehydratisierung⁷⁸ der Carbinole 10 und nachfolgender Cyclo-Addition⁷⁹ der primär entstandenen Fulvene 44 sein. Wegen der leichten Abtrennbarkeit des Nebenproduktes Propionsäurediäthylamid sollte es sogar Vorteile gegenüber den Carbodiimiden bringen⁸⁰.



Es zeigte sich jedoch, daß die Reaktion keineswegs eindeutig verlief, da stets Produktgemische entstanden, aus denen kein Addukt isoliert werden konnte. Zwar könnte man das PMR-Spektrum des Produktes der Reaktion von 10a mit dem Inamin als Beweis für das Vorliegen eines Gemisches von Propionsäurediäthylamid mit 61a ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$) werten, jedoch scheiterte die chromatographische Reinigung, da unter Materialverlust noch kompliziertere Gemische entstanden.

Die Umsetzung von 10b mit dem Inamin lieferte - laut Dünnschichtchromatogramm - sogar ein Gemisch von mindestens neun Substanzen, welche alle mit konz. Schwefelsäure die charakte-

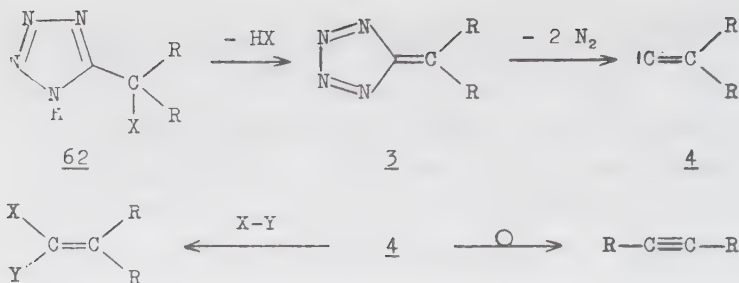
ristische Farbreaktion von 10b und seinen Derivaten zeigten.

Lediglich die Reaktion von 10c mit 1-Diäthylaminopropin schien relativ einheitlich zu verlaufen, da das Dünnschichtchromatogramm des öligen Produktes eine neue Substanz, welche als grüner Fleck - allerdings unter Zersetzung (Schwanzbildung) - wanderte, mit nur wenig Verunreinigungen zeigte. Bei allen Versuchen, ein kristallines Produkt zu erhalten, wurden jedoch nur geringe Mengen des Dimeren 52c erhalten. Auch eine Säulenchromatographie lieferte keine besseren Ergebnisse, es wurde lediglich das Auftreten einer zusätzlichen neuen Komponente im Eluat beobachtet.

C. Untersuchungen in der Tetrazolreihe

1. Allgemeines

H.BEHRINGER und M.MATNER^{19,20} erhielten bei dem Abbau geeignet substituierter Tetrazole 62 Acetylene bzw. deren Folgeprodukte. Wenn aus sterischen Gründen eine Umlagerung der intermediär entstandenen Methylen carbene 4 nicht möglich war, konnten auch Produkte einer α -Addition gefaßt werden.



Das Methylen-carben 4 ($\text{R} = \text{H}$) und alkyl- sowie arylsubstituierte Methylen-carbene, die man durch α -Eliminierung aus geeigneten Alkenen⁸¹⁻⁸⁴ und photolytisch aus Methylen-cyclopropanen⁸⁵ erhalten kann, lagern sich in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen ebenfalls in Acetylene^{81,82} um, geben Insertionsprodukte mit Alkanen⁸⁵, Methylen-cyclopropane mit Alkenen^{85,86}, dimerisieren zu Butatrienen^{83,84} oder addieren Wasser unter Bildung von Aldehyden⁸¹. Zwar konnte in einigen Fällen die Beteiligung von Methylen-carbenen ausgeschlossen werden - bei verschiedenen Dehydrohalogenierungsreaktionen von 1-Halogen-2.2-diaryl-äthylenen, der FRITSCH - BUTTENBERG - WIECHELL - Umlagerung, wurde ein Synchronmechanismus bewiesen^{87,88} - jedoch sind auch eindeutige Nachweise dieser hochreaktiven Zwischenstufe erbracht worden.

Die Azaisologen der Methylen-carbene, Isonitrile 6, welche in vergleichbarer Weise durch α -Eliminierungen, aber auch aus Heterocyclen durch Ringöffnung gebildet werden⁸⁹, sollten in Analogie zu der oben formulierten Reaktion der Tetrazole 62 über den Abbau geeignet substituierter 5-Aminotetrazole 63 zugänglich sein.

setzte. Daß es sich hier tatsächlich um das gesuchte 63c ($R = -C_6H_3(NO_2)_2$ (2.4)) handelte, wurde durch CH-Analyse, IR- und Massenspektrum bestätigt.

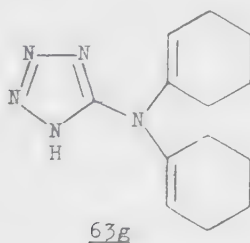
Im Infrarotspektrum fehlt eine Absorptionsbande im Bereich von 2160-2100/cm, welche für Guanylazide⁹², die Tautomeren der Tetrazole, charakteristisch ist²⁰. Statt dessen ist die intensive und breite Absorption der stark sauren NH-Funktion der Tetrazole vorhanden. Das Massenspektrum zeigt zwar nicht das Molekülion ($m/e = 251$), aber als intensivstes Signal wird ein denkbares Zerfallsprodukt, die protonierte Stickstoffwasserstoffsäure ($m/e = 44$) registriert und als höchstes Massensignal $m/e = 207$, welches dem korrespondierenden Bruchstück des Moleküls - vermutlich einem deprotonierten 2.4-Dinitrophenylcarbodiimid-Kation - zugeordnet werden kann.

Im Gegensatz zu R.STOLLÉ und O.ROSER⁹⁵ konnte keine korrekte N-Analyse erhalten werden, die gefundenen Werte lagen durchweges um ca. 50% zu niedrig. Dies ist jedoch für eine explosive Substanz, besonders bei Anwesenheit von Nitrogruppen, nicht ungewöhnlich.

Noch weniger erfolgreich verlief die Synthese des bisher nicht beschriebenen 5-(4-Dimethylaminophenyl)-aminotetrazols 63d [$R = 4-C_6H_4-N(CH_3)_2$], welches nach der Methode von K.KOMPA⁹⁶ aus 5-Anilinotetrazol 63a mit Dimethylchloramin und Aluminiumchlorid dargestellt werden sollte. Das Produkt der Reaktion erwies sich als Gemisch von 63a und dem neuen 5-(2.4-Dichloramino)-tetrazol 63e. Letzteres konnte durch CHN-Analyse und

PMR-Spektrum charakterisiert werden.

Schließlich wurde noch versucht, eine einfachere Synthese für das 5-Cyclohexylaminotetrazol 63f auszuarbeiten. Nach den bekannten Methoden⁹¹ ist 63f nur sehr schlecht zugänglich, da der Tetrazolring durch Cyclisierung der, auf verschiedenen Wegen zugänglichen, Alkyl-guanylazide aufgebaut wird, hier aber bevorzugt die thermodynamisch stabilen 1-Alkyl-5-aminotetrazole⁹⁷ entstehen. Daher wurde versucht, 5-Cyclohexyliden-aminotetrazol durch Kondensation aus 5-Aminotetrazol und Cyclohexanon zu gewinnen und katalytisch zu reduzieren⁹⁸. Dieser Weg erwies sich jedoch als Sackgasse, da die Kondensation eine Verbindung der Bruttoformel $C_{13}H_{19}N_5$ ergab, welche offensichtlich zwei Cyclohexanringe enthält und daher als 5-[Bis-cyclohexenyl-(1)]-aminotetrazol 63g zu formulieren ist.



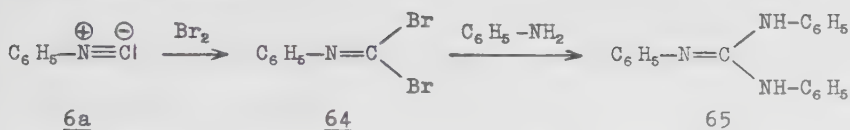
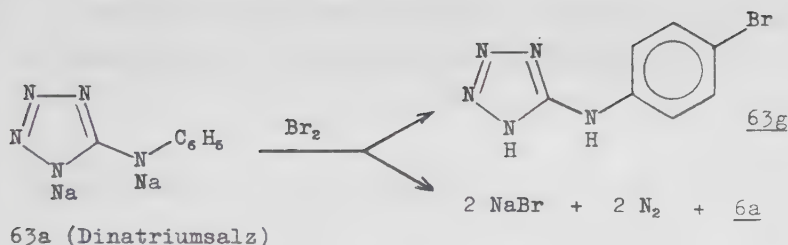
3. Abbauprobungen

Schon beim Umkristallisieren oder trockenem Erhitzen (z.B. Schmelzpunktbestimmung) des 5-Anilinotetrazols ist der penetrante Geruch von Phenylisocyanid deutlich wahrnehmbar.

Abbauversuche mit Hypochlorit, Hypobromit, Hypojodit, tert.-Butylhypochlorit und Chloramin-T (Natriumsalz des N-Chlor-4-toluolsulfonamids) in wäßriger Lösung bei 0° sowie Kaliumpermanganat in Aceton bei 0° verliefen immer unter Stickstoffentwicklung und auch der Isonitrilgeruch trat auf. Aber es konnten außer Anilin bzw. chlorierten oder bromierten Anilinen keine Abbauprodukte isoliert werden, welche als Beweis für das Auftreten von Phenylisonitril 6a ($R = C_6H_5$) und damit auch der Fulvenzwischenstufe 5a ($R = C_6H_5$) hätten dienen können.

Offensichtlich verlief bei allen diesen Versuchen der Abbau des Tetrazolringes langsamer, als die Folgereaktionen des Isonitrils. Daher war ein Erfolg nur zu erwarten, wenn entweder das Isonitril der Einwirkung des Oxydationsmittels entzogen oder ein stabiles Folgeprodukt unter Erhaltung des Isonitril-Gerüsts gebildet werden konnte.

Letzteres war wohl der Fall, wenn das Di-Natriumsalz von 63a mit Brom in Chloroform bei -60° umgesetzt wurde. Zwar entstand als Hauptprodukt (60%) ein Monobromderivat von 63a, wahrscheinlich das 5-(4-Bromanilino)-tetrazol 63g, aber auch das Addukt von Brom an 6a, das Phenylisocyanid-dibromid 64, wurde gebildet und durch Umsetzung mit Anilin als symm. Triphenylguanidin¹⁰⁰ 65 isoliert und identifiziert.



Dagegen lieferte ein analog durchgeführter Abbauersuch mit Chlor das 5-(2,4-Dichloranilino)-tetrazol 63e (vergl.S.79) vermutlich im Gemisch mit wenig 5-(4-Chloranilino)-tetrazol¹⁰¹.

Die Isolierung von Phenylisonitril gelang schließlich bei der Oxydation von 63a mit aktivem Bleidioxid¹⁰² unter gleichzeitiger Wasserdampfdestillation. Aus dem Destillat wurde 6a mit Äther extrahiert, durch sein IR-Spektrum identifiziert und die Ausbeute (37%) nach Umwandlung in 65 bestimmt.

Weniger aufschlußreich verliefen Abbauersuche mit 5-(4-Toluolsulfonylamino)-tetrazol 63b. Die Umsetzung mit Chlor, Brom, Hypochlorit oder Chloramin-T in wäßriger Lösung führte unter Stickstoffentwicklung immer bis zum 4-Toluolsulfamid. Dieses Ergebnis war nicht überraschend, wenn man die sicherlich gegenüber 6a erhöhte Reaktivität des - vermutlich deswegen bisher unbekannten - 4-Toluolsulfonylisonitrils berücksichtigt. Erfolge versprachen nur Abbaumethoden, die unter Wasser-

ausschluß mit Oxydationsmitteln arbeiten, welche auch das eventuell entstehende 6b in ein stabiles Derivat überführen können.

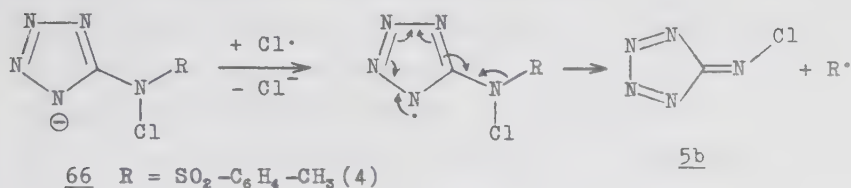
Leider verlief die Umsetzung einer Suspension des Di-Kaliumsalzes von 63b in Tetrachlorkohlenstoff mit überschüssigem Chlor bei Raumtemperatur nur unvollständig und es wurde als Hauptprodukt 4-Toluolsulfochlorid isoliert. Lediglich aus dem IR-Spektrum des zurückgewonnenen 63b war ein Hinweis auf 6b in Gestalt einer schwachen Absorptionsbande bei 2140/cm zu entnehmen. Vergleichsweise liegen die N=C-Dreifachbindungsabsorptionen von Phenylisonitril bei 2100/cm und von 4-Nitrophenylisonitril bei 2128/cm¹⁰³.

Ein daraufhin bei -25° durchgeführter gleichartiger Abbaueversuch lieferte wiederum 63b (35%) aber auch ein farbloses Öl, in dem vorwiegend 4-Toluolsulfochlorid enthalten war. Unter den Verunreinigungen des 4-Toluolsulfochlorids befand sich wohl auch 4-Toluolsulfonylisocyaniddichlorid¹⁰⁴, wie ein Vergleich des Infrarotspektrums mit einem authentischen Spektrum zeigte.

Über die Entstehung des 4-Toluolsulfochlorids kann nur eine Vermutung geäußert werden, wenngleich die Reaktionsbedingungen einen radikalischen Reaktionsablauf nahelegen.

Da bekannt ist, daß Isocyanide rasch Chlor addieren¹⁰⁵ und 4-Toluolsulfonylisocyaniddichlorid nicht mit überschüssigem Chlor reagiert¹⁰⁵, muß eine Vorstufe für den unerwünschten

Reaktionsverlauf verantwortlich sein. Eventuell kann die Abbaureaktion nach einem Radikalmechanismus, ausgehend von der N-Chlor-Verbindung 66, formuliert werden.



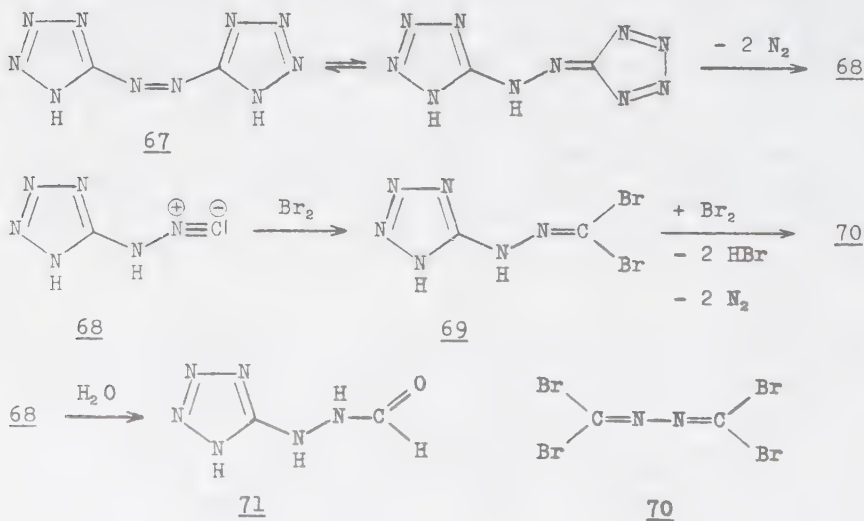
Die Annahme der Verbindung 66 wird durch eine Beobachtung nahegelegt, die bei der Umsetzung einer alkalischen Lösung von 63b mit Chlorgas in Wasser bei -5° gemacht wurde. Dabei trat ein farbloser Niederschlag auf, der sich bei 0° unter Gasentwicklung wieder auflöste. Isoliert wurde ein Gemisch aus 63b (52%) und dem Natriumsalz der 4-Toluolsulfonsäure (51%).

Der weitere Ablauf der untersuchten Abbaureaktion von 63b mit Chlor in Tetrachlorkohlenstoff muß vorläufig spekulativ bleiben, da nicht versucht wurde, Chlorcyan neben überschüssigem Chlor nachzuweisen.

Die Ergebnisse dieser Versuche legen den Schluß nahe, daß der oxydative Abbau von substituierten 5-Aminotetrazolen kein brauchbarer Weg zur Synthese solcher Isonitrile ist, die nach den bekannten Methoden⁸⁹ nicht zugänglich sind. Es ist jedoch nicht auszuschließen, daß dieser Weg in speziellen Fällen von Wert sein kann.

4. Abbau von 5,5'-Azotetrazol

J. THILL¹⁰⁶ beobachtete beim Ansäuern einer wäßrigen Lösung des Dinatriumsalzes von 5,5'-Azotetrazol heftige Stickstoffentwicklung und wies 5-Tetrazolylhydrazin und Ameisensäure als weitere Zerfallsprodukte nach. Er konnte das freie 5,5'-Azotetrazol 67 mit Äther aus der wäßrigen Phase extrahieren und erhielt daraus als Zersetzungsprodukt ein ziegelrotes, explosives und hygroskopisches Pulver, das er als Polymeres des vermuteten 5-Isocyanaminotetrazols 68 ansah. Weitere Hinweise auf 68 lieferte die Abbaureaktion von 67 in Gegenwart von Brom, da nunmehr das Dibromformaldehyd-tetrazolyl-(5)-hydrazon 69 entstand¹⁾. Mit überschüssigem Brom wurde daraus ein weiteres Abbauprodukt gebildet, das Bis-(dibrommethylen)-hydrazin 70.



¹⁾ Vergl. auch Lit.¹⁰⁷

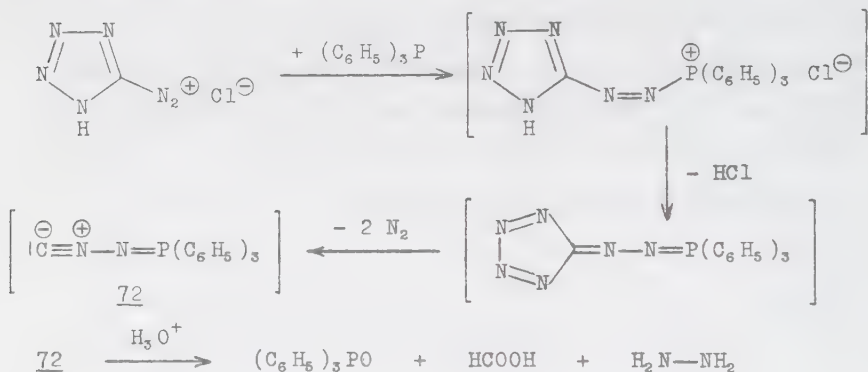
Der eindeutige Beweis für den postulierten Reaktionsablauf gelang mir durch Umsetzung des Bariumsalzes von 67 mit der stöchiometrischen Menge verdünnter Schwefelsäure. Die etwa $5 \cdot 10^{-3}$ molare zitronengelbe Lösung von 67 erwies sich bei Raumtemperatur als leidlich haltbar, deutliche Gasentwicklung und Entfärbung trat erst oberhalb von $+50^{\circ}$ auf. Bei einem Versuch, diese Lösung im Vakuum bei 30° Badtemperatur einzuengen, um 67 in Substanz zu gewinnen, konnte zwar die Abscheidung gelber Kristalle beobachtet werden, aber die unmittelbar danach erfolgte Detonation der geringen Menge - theoretisch 160 mg - führte zur Implosion des starkwandigen Kolbens.

Erwärmte man die Lösung vor dem Einengen auf $50-80^{\circ}$ bis zur Entfärbung und Beendigung der Stickstoffentwicklung - dabei sank der pH-Wert von 2 auf 5 - konnte aus dem Rückstand das bisher unbekannte 5-Isocyanaminotetrazol 68^{*)} (30%) und dessen noch nicht beschriebenes erstes Hydrolyseprodukt das N-Formyl-N'-tetrazolyl-(5)-hydrazin (24%) 71 isoliert werden. Vergleicht man diesen Abbau mit den Oxydationsversuchen der substituierten 5-Aminotetrazole 63, so kann man der Azofunktion in 67 die Rolle des Oxydationsmittels zuschreiben.

Eventuell lassen sich weitere interessante Aminoisonitrile mit Hilfe dieses Reaktionsprinzips darstellen, obwohl zwei daraufhin untersuchte Beispiele wenig erfolgversprechend verliefen.

*) "Isonitrilbande" ν_{NC} : 2145/cm, vergl. ferner exp. Teil S.16-

Die Kupplung von Triphenylphosphin mit Tetrazol-(5)-diazoniumchlorid⁹⁰ in Wasser ergab lediglich Triphenylphosphinoxid und Hydrazin, das als Benzalazin isoliert und identifiziert wurde. Offensichtlich war wohl Kupplung erfolgt und auch der Abbau des Tetrazolringes hatte in der erwarteten Weise stattgefunden, jedoch war die säurekatalysierte Hydrolyse des erhofften N-Iso-cyan-triphenylphosphinimins 72 unter den Reaktionsbedingungen ebenfalls vollständig abgelaufen.



Immerhin ist die Beobachtung bemerkenswert, daß sich bei derartigen Kupplungsversuchen in geringer Menge eine stickstoff- und phosphorhaltige Substanz, Schmp. 195-197°, mit Methylenchlorid extrahieren ließ, die möglicherweise eines der Zwischenprodukte darstellte. Die Untersuchung dieser Reaktion in wasserfreien Lösungsmitteln könnte vermutlich Aufschluß über den Ablauf und die Zwischenstufen geben, sie wurde jedoch mit Rücksicht auf die exp. Schwierigkeit⁹¹ selbst wäßriger Lösungen von Tetrazol-(5)-diazonium-

⁹¹) Vergl. auch Lit.¹⁰⁸

ionen⁹⁰ zurückgestellt.

Eine weitere Substanz mit der Tetrazol-(5)-azo-funktion, das leicht aus 5-Aminotetrazol durch Diazotierung und Kupplung mit N.N-Dimethylanilin darstellbare Tetrazol-(5)-azo-(4-dimethylamino)-benzol⁹⁰, wurde dem thermischen Abbau unterworfen.

Die - je nach Kristallisationsgeschwindigkeit - orangerote oder dunkelrote Substanz, welche sich bei 145° entfärbt und unter Gasentwicklung zu zersetzen beginnt (Verpuffung bei 150 - 151°), lieferte bei orientierenden Thermolyse-Ver suchen, sowohl in Substanz, als auch in verschiedenen Lösungsmitteln, Gemische von mindestens acht dünnschichtchromatographisch unterscheidbaren Substanzen. Auf eine Durchführung der Thermolysen im präparativen Maßstab wurde daher verzichtet.

D. Zusammenfassung

1. Diphenyl-[3-phenyl-1.2.4-triazolyl-(5)]-methan ist aus Thiobenzamid und Diphenylacetylchlorid über N-Diphenylacetylthiobenzamid erstmals leicht darstellbar. N-Diphenylacetylthiobenzamid tritt in drei enantiotropen Modifikationen auf, für deren Struktur Vorschläge gemacht werden. N-Methylthiobenzamid gibt mit Diphenylacetylchlorid zwei isomere Diacylierungsprodukte, wahrscheinlich N-Methyl-N-(bzw.S)-(2.2-diphenyl-1-diphenylacetoxy-vinyl)-thiobenzamid.
2. 3-Phenyl-1.2.4-triazol reagiert mit Benzylchlorid zu 3-Phenyl-1-benzyl-1.2.4-triazol, dessen Struktur über ein Derivat und durch unabhängige Synthese bewiesen wird.
3. 3-Phenyl-1-benzyl-1.2.4-triazol wird mit n-Butyllithium in 5-Stellung metalliert, überschüssiges Reagens metalliert zusätzlich die Benzylgruppe. Die metallorganischen Verbindungen addieren Diarylketone, Formaldehyd und Dimethylcarbaminsäurederivate zu 3-Phenyl-1-benzyl-1.2.4-triazolyl-(5)-carbinolen bzw. 3-Phenyl-1-benzyl-1.2.4-triazol-(5)-carbonsäuredimethylamid, diese werden teils mit Natrium in flüssigem Ammoniak teils hydrogenolytisch debenzyliert.
4. 3-Phenyl-1.2.4-triazol-(5)-carbonsäuredimethylamid geht mit Phosphorpentasulfid in das Thioamid über, welches -

vermutlich über ein Triazafulven - zum 1-Methylderivat mit spektroskopisch gesicherter Struktur methyliert wird.

5. Diphenyl- und Bis-(4-methoxyphenyl)-[3-phenyl-1.2.4-triazolyl-(5)]-carbinol geben mit Thionylchlorid die Hydrochloride der entsprechenden Chlormethane, deren Dehydrohalogenierung mit Hünigbase die instabilen Lösungen des 6.6-Diphenyl- bzw. 6.6-Bis-(4-methoxyphenyl)-3-phenyl-1.2.4-triazafulvens liefert. Bis-(4-dimethylaminophenyl)-[3-phenyl-1.2.4-triazolyl-(5)]-carbinol gibt mit Perchlorsäure das malachitgrün-analoge 1.2.4-Triazafulvenium-Kation, dessen Deprotonierung Lösungen des 6.6-Bis-(4-dimethylaminophenyl)-3-phenyl-1.2.4-triazafulvens ergibt, die nur bei geringer Konzentration in polaren Lösungsmitteln stabil sind.
6. Die Solvatochromie und Halochromie von 1.2.4-Triazafulvenen wird untersucht und mit der von entsprechenden Fuchsonen verglichen. Aus den Elektronenspektren der 1.2.4-Triazafulvenium-Monokationen im Vergleich mit zahlreichen Triarylmethylkationen werden Schlüsse auf die elektronische Funktion des Heterocyclus gezogen.
7. 1.2.4-Triazafulvene dimerisieren zu Ditriazolo[2.3-a: 2'.3'-d]-pyrazinen, deren Struktur mit spektroskopischen Methoden gesichert wurde.

8. Diaryl-[3-phenyl-1.2.4-triazolyl-(5)]-carbinole reagieren mit Carbodiimiden unter Wasserabspaltung - vermutlich über Triazafulvene - zu 1:1-Addukten mit spektroskopisch bewiesener Struktur.
9. Die in der Literatur als 5-(2.4-Dinitranilino)-tetrazol beschriebene Verbindung ist ein Substanzgemisch in dem sie zu 2% enthalten ist. Bei der Reaktion von 5-Aminotetrazol mit Cyclohexanon entsteht 5-[Bis-cyclohexenyl-(1)]-aminotetrazol, die Umsetzung von 5-Aminotetrazol mit Dimethylchloramin ergibt 5-(2.4-Dichloranilino)-tetrazol.
10. Die unter Stickstoffentwicklung verlaufende Dehydrierung von 5-Anilinotetrazol liefert Phenylisonitril, das isoliert oder über Derivate nachgewiesen wird. Chlor und Brom wirken sowohl dehydrierend als auch substituierend. 5-(4-Toluolsulfonyl)-aminotetrazol wird mit Chlor zu 4-Toluolsulfochlorid abgebaut. Ein Mechanismus für diese Reaktion wird vorgeschlagen.
11. Die thermische Zersetzung von 5.5'-Azotetrazol in wäßriger Lösung liefert 5-Isocyanaminotetrazol und N-Formyl-N'-tetrazolyl-(5)-hydrazin. Bei zwei weiteren 5-Azotetrazol-Verbindungen konnten keine entsprechenden Abbauprodukte gefaßt werden.

E. Experimenteller Teil

I. Vorbemerkungen

1. Geräte zur Bestimmung physikalischer Daten

Kernresonanzspektrometer A-60, Hersteller Varian (^1H -NMR);

IR-Spektrograph Modell 125, Hersteller Perkin-Elmer; selbst-registrierendes UV-Spektrophotometer PRQ 20 C, Hersteller C. Zeiss;

Massenspektrometer MS 902, Hersteller A.E.I.;

Mechrolab-Dampfdruck-Osometer für Molekulargewichtsbestimmungen (bei 37°);

Schmelzpunktbestimmungsapparat nach Dr. Tottoli, Hersteller Büchi, geeicht mit Schmelzkörpern der Firma Merck. Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

2. Reinigung der Lösungsmittel

Acetonitril, Äther, Benzol und Chlorbenzol wurden durch Filtration über eine Säule mit basischem Aluminiumoxyd (Woelm Aktivitätsstufe I) gereinigt und vorgetrocknet. Die Absolutierung erfolgte bei Acetonitril¹⁰⁹ durch mehrfache Destillation über Phosphorpentoxyd und zuletzt wasserfreiem Kaliumcarbonat, bei Äther und Benzol durch Einpressen von Natrium.

Dimethylformamid¹¹⁰ (DMF) wurde durch azeotrope Destillation mit Benzol entwässert, vakuumdestilliert und über Molekularsieb $4 \text{ \AA}$ (Merck) aufbewahrt.

Tetrahydrofuran (THF) wurde über Kaliumhydroxyd und basischem Aluminiumoxyd (siehe oben) gereinigt und vorgetrocknet.

Absolutiert wurde es durch Destillation unter Luftausschluß von der intensiv blaugrünen Radikallösung aus 4-Phenylbenzophenon¹¹¹ und Kalium in einer Umlaufapparatur.

3. Arbeiten unter Luftausschluß

Luft- bzw. Feuchtigkeitsausschluß wurde bewirkt durch Arbeiten unter nachgereinigtem Stickstoff, der in einer Gasreinigungsanlage über BTS-Katalysator (BASF) bei 150° und nachgeschaltete Absorptionstürme mit alkalischer Pyrogallol-Lösung¹¹², Blaugel, konz. Schwefelsäure, Kaliumhydroxyd und Phosphor-pentoxyd auf Kieselgel (Merck) von letzten Sauerstoff- und Feuchtigkeitsspuren befreit wurde.

4. Chromatographische Methoden

Säulenchromatographische Trennungen wurden, sofern nicht anders angegeben, mit Kieselgel (0,05-0,2 mm, Aktivitätsstufe 2-3, Merck) als Adsorbens und einem Gemisch aus Benzol und Butanon (80 + 20 Vol.-Teile) als Laufmittel durchgeführt. Für Dünnschichtchromatogramme fanden DC-Alufolien Kieselgel 60 F 254 (Merck) und das gleiche Laufmittel Verwendung.

5. Identifizierung bekannter Substanzen

Die Identifizierung bereits bekannter bzw. in anderen Versuchsbeschreibungen behandelter Substanzen erfolgte, sofern nicht anders angegeben, durch Vergleich der IR-Spektren und Bestimmung der Mischschmelzpunkte.

II. 1.2.4-Triazole

1. Darstellung von Diphenyl-[3-phenyl-1,2,4-triazolyl-(5)] - -carbinol

- a) Diphenyl-[3-phenyl-1,2,4-triazolyl-(5)] -methan 9a
aus Diphenylacetyl-benzhydrazid-bisimidchlorid 8
9,20 g (25.0 m Mol) Diphenylacetyl-benzhydrazid-bis-imid-
chlorid 8²² wurden mit 30 ml gesättigter chloroformischer
Ammoniaklösung (78.0 m Mol) im Bombenrohr eine Stunde auf
130° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde vom entstandenen
NH₄Cl (1.76 g = 65%) abfiltriert und das Lösungsmittel
i.Vak. abgezogen. Nach dem Verreiben des Rückstandes mit
Benzol: 1.89 g farbloses Pulver; aus der Mutterlauge wei-
tere 0.62 g (zusammen = 32%). Zweimal aus Benzol, Schmp. 174°.
(RR-20) 3.336 mg Substanz, 9.898 mg CO₂, 1.630 mg H₂O
2.257 mg Substanz, 0,284 ccm N₂ bei 25° u. 715 Torr
C₂₁H₁₇N₃ (311.4) Ber. C 81.00 H 5.50 N 13.50
Gef. C 80.97 H 5.47 N 13.56

- b) N-Diphenylacetyl-thiobenzamid, rote Modifikation 11a
Zu 28,5 g (0.21 Mol) Thiobenzamid in 125 ml Aceton und 31.7 g
(0.40 Mol) Pyridin wurden 46.1 g (0.20 Mol) Diphenylacetyl-
chlorid, gelöst in 125 ml Aceton, langsam zugegeben, so daß
die Innentemperatur nicht über 18° stieg. Anschließend wur-
de noch 30 Min. unter Rückfluß gekocht, auf 0° abgekühlt
und die Reaktionslösung in 200 ml eisgekühlte 20% Schwefel-
säure gegossen. Der ausgefallene tiefrote Niederschlag wur-
de gründlich mit Wasser gewaschen und aus Benzol umkristal-

lisiert: 57,8 g (92%), Schmp. 142-144°, zur Analyse zweimal in Aceton gelöst und langsam mit Wasser ausgeschieden. Rote Blättchen, die sich oberhalb 120° gelb färben und bei 146° schmelzen.

(RR-30) 2.980 mg Substanz, 8.310 mg CO₂, 1.370 mg H₂O
5.480 mg Substanz, 0,206 ccm N₂ bei 27° u. 715 Torr
10.223 mg Substanz, 6,20 ml 0.01 n Ba(ClO₄)₂

C₂₁H₁₇NOS (331.4) Ber. C 76.10 H 5.17 N 4.23 S 9.67
Gef. C 76.10 H 5.14 N 4.02 S 9.72
Mol.-Gew. (Aceton): 303

IR-Spektrum (KBr): 3300/cm NH, 1722/cm C=O, 1246/cm C=S

UV-Maxima (CH₃OH): 484 nm (ϵ = 140), 314 S⁺(9800),
275 (12400), 219 S (20900)

PMR-Spektrum (d₇-DMF) bei 20°: tert.C-H 4.27 τ (s),
15 arom.H 2.59 τ (m),
NH -2.61 τ (unscharf)
bei 100°: tert.C-H 4.28 τ (s),
15 arom.H 2.64 τ (m),
NH ca. -1.9 τ (sehr breit)
bei -60°: tert.C-H 4.20 τ (unscharf),
15 arom.H 2.50 τ (m),
NH -3.29 τ (unscharf)

IIa wurde durch Lösen in Aceton und Ausfällen mit D₂O deutert. Nach dreimaliger Wiederholung: rote Blättchen, Schmp. 146°.

IR-Spektrum (KBr): 2440/cm ND, 1712/cm C=O, 1243/cm C=S

⁺) Schultern sind mit S gekennzeichnet

Gelbe Modifikation 11b

Umkristallisieren des roten 11a aus Benzol ergab gelbe verfilzte Nadelchen, Schmp. 152-153°.

(RR-34b) 3.112 mg Substanz, 8.708 mg CO₂, 1.480 mg H₂O
5.096 mg Substanz, 0.190 ccm N₂ bei 27° u. 721 Torr
6.519 mg Substanz, 398 ml 0.01 n Ba(ClO₄)₂

C₂₁H₁₇NOS (331.4) Ber. C 76.10 H 5.17 N 4.23 S 9.67
Gef. C 76.37 H 5.32 N 4.04 S 9.79

IR-Spektrum (KBr): 3190/cm NH, 1726/cm C=O, 1124/cm C=S

UV-Maxima (CH₃OH): 484 nm (ϵ = 140), 312 S (8700)
275 (10700), 219 S (17300)

PMR-Spektrum (d, DMF) bei 20°: tert.C-H 4,27 τ (s),
15 arom.H 2.62 τ (s)
NH -2.60 τ (unscharf)
bei -60°: tert.C-H 4.23 τ (unscharf),
15 arom.H 2.48 τ (m)
NH -3.25 τ (unscharf)

11b wurde durch dreimaliges Umkristallisieren aus D₂O-haltigem Benzol deuteriert: gelbe verfilzte Nadelchen, Schmp. 154-155°.

IR-Spektrum (KBr): 2380/cm ND, 1719/cm C=O, 1120/cm C=S

Farblose Modifikation 11c

11b wurde fein gepulvert und in dünner Schicht etwa 24 Stdn. dem Sonnenlicht ausgesetzt, wobei gelegentliches Durchmischen zur vollständigen Umwandlung in 11c notwendig war.

Zur Analyse zweimal aus Dioxan: farblose verfilzte Nadelchen, die sich bei 150° gelb färbten und bei 153° schmolzen.

(RR-31) 2.674 mg Substanz, 7.461 mg CO_2 , 1.230 mg H_2O

5.978 mg Substanz, 0,222 ccm N_2 bei 26° u. 722 Torr

5.173 mg Substanz, 3.15 ml 0.01 n $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$

$\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{NOS}$ (331.4) Ber. C 76.10 H 5.17 N 4.23 S 9.67

Gef. C 76.14 H 5.15 N 4.02 S 9.76

IR-Spektrum (KBr): 3380/cm OH, 1666/cm C=N

UV-Maxima (Dioxan): 303 nm ($\epsilon = 530$), 260 S (3300),

254 S (3700), 218 S (31800)

PMR-Spektrum (d_7 DMF) bei 20° : tert.C-H 4,47 τ (s),

15 arom.H 2.61 τ (m),

OH -0,47 τ (unscharf)

bei 100° : 0,5 tert.C-H 4.28 τ (s),

0,5 tert.C-H 4,61 τ (s),

15 arom.H 2.61 τ (m),

0,5 OH -0,22 τ (unscharf)

llc wurde durch dreimaliges Umkristallisieren aus D_2O -haltigem Dioxan deuteriert: farblose verfilzte Nadelchen, Schmp. $157-158^{\circ}$.

IR-Spektrum (KBr): 2505/cm OD, 1664/cm C=N

Löste man llc in DMF und erwärmte 5 Min. lang auf $100-120^{\circ}$, so konnte nach dem Abkühlen mit Wasser ein Gemisch aller drei Modifikationen ausgefällt werden. lla und llb konnten ~~leicht~~ mit Aceton gelöst werden, Wasserzusatz fällte lla aus, Umkristallisieren des Gemisches aus Benzol lieferte llb.

Diphenyl-[3-phenyl-1.2.4-triazolyl-(5)]-methan 9a
aus N-Diphenylacetyl-thiobenzamid 11a

Eine Lösung von 7.40 g (22.4 m Mol) des Thioamids 11a in 130 ml Dioxan wurde in ein siedendes Gemisch aus 10.4 ml 85-proz. Hydrazinhydrat⁺) (224 m Mol) und 130 ml Äthanol im Verlauf von 2 Stdn. getropft, wobei darauf geachtet wurde, daß die Spitze des Tropftrichterrohres nicht in die Dampfphase eintauchte. Andernfalls ähnelte das Versuchsergebnis dem der folgenden Umsetzung. Nach einer weiteren Stunde Kochens unter Rückfluß wurden 400 ml Wasser zuge- tropft. Beim Abkühlen schieden sich 6.53 g (94%) verfilzte Nadelchen ab, Schmp. 172-174⁰, identisch mit dem oben ge- wonnenen 9a.

Umsetzung von N-Diphenylacetyl-thiobenzamid 11a
mit Hydrazinhydrat

59.1 g (0.18 Mol) 11a wurden in 250 ml Äthanol suspendiert, 83.0 ml 85-proz. Hydrazinhydrat (1.80 Mol) zugesetzt und 1 Stde. rückfließend gekocht. Anschließend wurde Wasser zu- getropft, bis in der Siedehitze eine Trübung bestehen blieb. Beim Abkühlen schieden sich 19.7 g eines Gemisches aus farb- losen und gelben verfilzten Nadeln ab, nach Wasserzusatz zur Mutterlauge weitere 3.5 g. Einengen der Mutterlauge i. Vak. und Ansäuern des Rückstandes mit 2n HCl lieferte 19.1 g (51%) Diphenylelessigsäure vom Schmp. 143-146⁰.

Fraktionierte Kristallisation des obigen Produktgemisches aus Äthanol lieferte 12.5 (59%) gelbe Nadeln, Schmp. 140-140⁰

⁺) Der Gehalt wurde nach R. STOLLÉ¹¹³ durch Titration mit Jodlösung bestimmt.

(u.Zers.). Zur Analyse dreimal aus Äthanol, Schmp. 160°

(u.Zers.). (Lit.¹¹⁴ Zers.P. 160°)

(RR-29) 2.472 mg Substanz, 6.479 mg CO_2 , 1.150 mg H_2O

2.661 mg Substanz, 0.590 ccm N_2 bei 25° u. 709 Torr

für 3.6-Diphenyl-1.2-dihydro-1.2.4.5-tetrazin berechnet:

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_4$ (236.3) Ber. C 71.17 H 5.12 N 23.71

Gef. C 71.52 H 5.20 N 23.69

Die Identifizierung erfolgte durch Oxydation mit Kaliumdichromat in Eisessig zu rotem 2.6-Diphenyl-1.2.4.5-tetrazin vom Schmp. 197° aus Äthanol (Lit.¹¹⁴ 192°).

Aus den Mutterlaugen des Dihydrotetrazins wurden durch Eindampfen i.Vak. und fraktionierte Kristallisation aus Benzol 6.97 g (12.5%) 9a vom Schmp. $168-172^{\circ}$ erhalten.

Aus der Mutterlauge von 9a schieden sich beim Verdunsten neben weiterem Dihydrotetrazin und 9a farblose Platten vom Schmp. $125-130^{\circ}$ ab. Zur Analyse dreimal aus Petroläther ($80-100^{\circ}$), Schmp. 145° (Lit.¹¹⁵ $141-142^{\circ}$).

(RR-32) 4.548 mg Substanz, 11.797 mg CO_2 , 1.720 mg H_2O

3.814 mg Substanz, 0.395 ccm N_2 bei 25° u. 720 Torr

für 2.5-Diphenyl-1.3.4-thiadiazol¹¹⁵ berechnet:

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{S}$ (238.3) Ber. C 70.56 H 4.23 N 11.76

Gef. C 70.78 H 4.23 N 11.24

Diphenyl-[3-phenyl-1.2.4-triazolyl-(5)]-carbinol 10a

19.0 g (61.0 mMol) 9a wurden mit 6.0 g (20.4 mMol) Kaliumdichromat in 300 ml Eisessig unter Rühren 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen schieden sich 16.9 g (85%) 10a vom Schmp. 216-222° ab, nach Wasserzusatz zur Mutterlauge weitere 2.6 g (13%), Schmp. 197-199°. Zur Analyse dreimal aus Eisessig: farblose Nadeln, Schmp. 235°.

(RR-22d) 3.892 mg Substanz, 10.980 mg CO₂, 1.870 mg H₂O
3.000 mg Substanz, 0.356 ccm N₂ bei 28° u. 720 Torr

C₂₁N₁₇N₃O (327.4) Ber. C 77.04 H 5.23 N 12.84

Gef. C 76.99 H 5.38 N 12.75

IR-Spektrum (KBr): 3290/cm assoziiert OH, NH; keine Bande zwischen 2500 und 1500/cm

UV-Maxima (CH₃CN): 245 nm (ϵ = 390)

(H₃PO₄): 260 S (1500), 251 (1800)

(H₂SO₄): 480 (3700), 276 (29600),

270 S (29200), 235 S (14300)

c) N-Methyl-N-(bzw.S)-(2.2-diphenyl-1-diphenylacetoxy-vinyl)-thiobenzamid

Umsetzung von N-Methylthiobenzamid mit Diphenylacetylchlorid

Zu der Lösung von 1.51 g (10.0 mMol) N-Methylthiobenzamid¹¹⁶ und 1.58 g (20.0 mMol) trockenem Pyridin (über KOH) in 10 ml trockenem THF wurden unter Rühren 2.31 g (10.0 mMol) Diphenylacetylchlorid in 10 ml trockenem THF im Verlauf von 30 Min. zugetropft. Nach 12 Stdn. bei Raumtemperatur wurde alles flüchtige i.Vak. abgedampft (Badtemperatur 50°) und der ölige

Rückstand säulenchromatographisch (Laufmittel Benzol) in 0.40 g (11.5%) eines roten Oles - vermutlich N-Methyl-N-diphenylacetyl-thiobenzamid 15 - und 1.01 g (67%) N-Methylthiobenzamid vom Schmp. 78-79° getrennt. (Lit.¹¹⁶ 80°)

Umsetzung des vermutlichen 15 mit Hydrazinhydrat

Das rote Öl aus dem vorhergehenden Versuch wurde in 10 ml Äthanol gelöst und mit 1.0 ml 85-proz. Hydrazinhydrat (20.6 mMol) in 10 ml Äthanol zur Reaktion gebracht wie für 11a beschrieben (S.98). Nach einer Stunde Rückflußkochen wurde alles Flüchtige i.Vak. abgezogen und der Rückstand mit Benzol angerieben: 0.50 g Substanzgemisch, in dem Diphenylacethydrazid, Schmp. 130-135° (Äthanol) und 3.6-Diphenyl-1.2.4.5-tetrazin, Schmp. 190-195° (Äthanol) enthalten waren.

N-Methyl-N-(2.2-diphenyl-1-diphenylacetoxy-vinyl)-thiobenzamid 17

1.51 g (10.0 mMol) N-Methylthiobenzamid und 2.02 g (20.0 mMol) Triäthylamin wurden in 15 ml Benzol gelöst, unter Rühren bei Raumtemperatur die Lösung von 2.31 g (20.0 mMol) Diphenylacetylchlorid in 15 ml Benzol innerhalb von 30 Min. zuge- tropft und anschließend 2 Stdn. rückfließend gekocht. Dann wurde alles Flüchtige i.Vak. abgedampft (Badtemperatur 50°), der ölige Rückstand in Äther aufgenommen und mit Cyclohexan 0.32 g (59%) gelbe Substanz, Schmp. 124-128°, ausgefällt. Die Mutterlauge enthielt neben weiterem 17 auch das oben beschriebene 15 sowie 0.30 g (20%) N-Methylthiobenzamid.

17 wurde zur Analyse zweimal aus Cyclohexan und einmal aus wenig Benzol umkristallisiert: gelbe Prismen, Schmp. 133°.

(RR-36a) 3.849 mg Substanz, 11.268 mg CO₂, 1.840 mg H₂O

4.229 mg Substanz, 0,110 ccm N₂ bei 24° u. 723 Torr

9.436 mg Substanz, 3.40 ml 0.01 n Ba(ClO₄)₂

C₃₆H₂₉NO₂S (539.7) Ber. C 80.12 H 5.42 N 2.60 S 5.94

Gef. C 79.89 H 5.35 N 2.84 S 5.78

Mol.-Gew. (Aceton): 540

IR-Spektrum (KBr): 1770/cm C=O, 1640/cm C=C, 1062/cm C=S

UV-Maxima (CH₃CN): 418 nm S (ε = 210), 293 S (11700),

242 S (18200)

PMR-Spektrum (CDCl₃): N-CH₃ 6.44τ (s), 1 tert.C-H 5.13τ (s),

5 arom.H 3.20τ (m)

20 arom.H 2.85τ (m)

N-Methyl-S-(2,2-diphenyl-1-diphenylacetoxy-vinyl)-
thiobenzamid 18

1.51 g (10.0 mMol) N-Methylthiobenzamid und 4.04 g (40.0 mMol) Triäthylamin wurden mit 4.62 g (20.0 mMol) Diphenylacetylchlorid in 20 ml Benzol umgesetzt, wie für 17 beschrieben, und anschließend 16 Stdn. rückfließend gerührt. Das resultierende Triäthylaminpyrrochlorid wurde abfiltriert, das Filtrat mit 100 ml Äther versetzt und mit 2n NaOH, 2n HCl und Wasser gewaschen. Abdampfen der Lösungsmittel ergab ein gelbes Öl, das säulenchromatographisch (Laufmittel: Hexan-Essigester 50 + 30 + 20 Vol.-Teile) aufgearbeitet wurde.

1. Fraktion: 0.40 g (17.5%) 17, Schmp. 130-132°.

2. Fraktion: 1.40 g (26%) 18, Schmp. 145-147°.

Zur Analyse noch zweimal aus Äthanol, farblose Kuben vom Schmp. 147°.

(RR-41) 3.488 mg Substanz, 10.260 mg CO₂, 1.630 mg H₂O

6.915 mg Substanz, 0.161 ccm N₂ bei 26° u. 718 Torr

9.608 mg Substanz, 3.60 ml 0.01 n Ba(ClO₄)₂

C₃₆H₂₉NO₂S (539.7) Ber. C 80.12 H 5.42 N 2.60 S 5.94

Gef. C 80.28 H 5.23 N 2.51 S 6.01

Mol.-Gew. (Aceton): 538

IR-Spektrum (KBr): 1770/cm C=O, 1700/cm C=N, 1600/cm C=C

UV-Maxima (CN₃CN): 285 nm S (ε = 530), 204 S (17100)

PMR-Spektrum (CDCl₃): N-CH₃ 7.09τ (s), tert.-C-H 4.92τ (s),

23 arom.H 2.87τ (m),

2 arom.H 2.20τ (m)

2. Synthesen mit 3-Phenyl-1-benzyl-1.2.4-triazol

a) Darstellung und Strukturbeweis von 3-Phenyl-1-benzyl-1.2.4-triazol 21

1-Benzoylthiosemicarbazid 23³¹ (R = H)

102 g (0.75 Mol) Benzhydrazid wurden in 500 ml Äthanol und 75 ml konz. HCl gelöst, i.Vak. zur Trockene eingedampft, mit 100 ml absol. Äthanol aufgeschlämmt und erneut eingedampft. Das entstandene farblose Benzhydrazid-hydrochlorid wurde mit 3.0 l absol. Äthanol und 60.0 g (0.79 Mol) NH₄SCN, unter Rühren 20 Stdn. rückfließend gekocht. Nach dem Abkühlen

wurde der farblose Niederschlag abgesaugt und aus Wasser umkristallisiert: 52.1 g (36%), Schmp. 193-196° (u.Zers.) Die Mutterlauge wurde i.Vak. abgedampft und der Rückstand aus Wasser umkristallisiert: 57.0 g (39%), Schmp. 191-193° (u.Zers.). Aus den Mutterlaugen weitere 11.9 g (8%), Schmp. 188-191° (u.Zers.). Gesamtausbeute 82% (Lit.³¹ 13%, 196-198°).

3-Phenyl-1.2.4-triazol⁺ 20

117 g (0.60 Mol) 23 (R = H) wurden mit der Lösung von 41.5 g (1.8 g-Atom) Natrium in 1.5 l Äthanol 14 Stdn. rückfließend gekocht, nach dem Abkühlen filtriert, i.Vak. eingedampft und der Rückstand mit 700 ml heißem Wasser aufgenommen. Langsames Zusetzen von 1.7 l 2n Essigsäure schied 98.2 g (92.5%) 3-Mercapto-5-phenyl-1.2.4-triazol, Schmp. 245-255° (u.Zers.) ab (Lit.³¹ 256°, 96%).

98.2 g (0.56 Mol) 3-Mercapto-5-phenyl-1.2.4-triazol wurden unter Rühren und Rückflußkochen in 1.35 l Eisessig gelöst und 236 ml 30-proz. H₂O₂ durch den Kühler so langsam zuge- tropft, daß die Lösung ohne Wärmezufuhr weiter siedete (ca. 30 Min). Dann wurde noch 10 Min. rückfließend gekocht, anschließend i.Vak auf ca. 100 ml eingeengt und mit ge- sättigter Na₂CO₃-Lösung neutralisiert. Ausschütteln mit Äther, Eindampfen der Ätherphasen i.Vak. und Umkristalli- sieren des Rückstandes aus Petroläther (100-120°) ergab

⁺) Das von E.HOGGARTH³¹ angegebene Verfahren mußte für An- sätze dieser Größe modifiziert werden.

70.5 g (87.5%) 20, Schmp. 115 - 117° (Lit.³¹ 118°, 88%).

UV-Maxima (CH₃CN): 245 nm S (ϵ = 15100), 241 (15300)

(H₂SO₄): 257 (15000)

3-Phenyl-1-benzyl-1.2.4-triazol 21

aus 3-Phenyl-1.2.4-triazol 20

69.5 g (0.48 Mol) 20 wurden geschmolzen, mit 63.3 g (0.50 Mol) Benzylchlorid vermischt und im Bombenrohr 4 Stdn. auf 200° erhitzt. Das noch flüssige Reaktionsprodukt wurde unter intensivem Rühren in gesättigte NaHCO₃-Lösung gegossen und der breiige Niederschlag in Äther aufgenommen. Die Ätherphasen hinterließen ein farbloses Öl, welches beim Behandeln mit Petroläther kristallisierte: 84.5 g (75%) schwach gelbes 21, Schmp. 101-102°. Zur Analyse zweimal aus Isopropanol: farblose würfelförmige Kristalle, Schmp. 103°

(RR-42) 3.264 mg Substanz, 9.182 mg CO₂, 1.590 mg H₂O

2.750 mg Substanz, 0.448 ccm N₂ bei 24° u. 716 Torr

C₁₅H₁₃N₃ (235.3) Ber. C 76.57 H 5.57 N 17.86

Gef. C 76.77 H 5.45 N 17.64

IR-Spektrum (KBr): 1499/cm C=N

UV-Maxima (CH₃CN): 282 nm (ϵ = 500), 275 S (850), 245 (20900)

β -Benzylbenzhydrazid

22.4 g (0.10 Mol) Benzyliden-benzhydrazid wurden in 300 ml 98-proz. Äthanol suspendiert, 7.57 g (0.20 Mol) Natriumboranat zugegeben und 3 Stdn. bei 40-45° gerührt. Dann wurden 100 ml Eisessig zugetropft und der Alkohol i.Vak. ab-

gezogen. Der zurückbleibende Kristallbrei wurde mit 100 ml Wasser behandelt: ungelöst blieben 22.15 g (98%) farblose Kristalle, Schmp. 113 - 115° (Benzol) (Lit.³⁷ 115°, Äthanol).

2-Benzyl-1-benzoyl-thiosemicarbazid 23 (R = C₆H₅CH₂-)

22.6 g (0.10 Mol) β-Benzylbenzhydrazid wurden in 100 ml Äthanol warm gelöst, 10 ml konz.HCl zugesetzt, zur Trockene gebracht, erneut mit 100 ml absol.Äthanol aufgeschlämmt und das Lösungsmittel wieder i.Vak. abgedampft. Der Rückstand wurde sodann unter Rühren mit 200 ml absol.Äthanol und 7.62 g (0.10 Mol) NH₄SCN 5 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Dann wurde vom ausgefallenen NH₄Cl noch heiß abfiltriert, einrotiert und der Rückstand mit gesättigter NaHCO₃-Lösung und Wasser gründlich behandelt: 26.7 g (94%) farblose Kristalle, Zers. P. 162-166°. Umkristallisiert aus Äthanol: Zers.-P. 168-172° (Lit.³² 174-175°).

(RR-69) 3.476 mg Substanz, 8.050 mg CO₂, 1.670 mg K₂O
3.154 mg Substanz, 0.424 ccm N₂ bei 25° u. 720 Torr
6.657 mg Substanz, 4.73 ml 0.01 n Ba(ClO₄)₂

C₁₅H₁₆N₃OS (285.4) Ber. C 63.13 H 5.30 N 14.73 S 11.24
Gef. C 63.20 H 5.38 N 14.59 S 11.39

IR-Spektrum (KBr): 3450-3100/cm OH, NH (assoziert),
1651/cm C=O, 1631/cm C=N

3-Mercapto-5-phenyl-2-benzyl-1,2,4-triazol 24

20.0 g (70.0 Mol) 2-Benzyl-1-benzoyl-thiosemicarbazid werden unter Rühren mit einer Lösung von 4.0 g 10.01 g Liter

Natrium in 150 ml absol. Äthanol 8 Stdn. rückfließend gekocht. Nach Abziehen des Lösungsmittels i.Vak. wurde der angefallene Kristallbrei in 50 ml Eisessig suspendiert und durch Zutropfen von 200 ml Wasser wieder vollständig abgeschieden: 17.7 g (95%) farbloses Kristallpulver, Schmp.

215-230°. Zur Analyse einmal aus viel Äthanol: schwach rosa Nadelchen, Schmp. 235-237° (Lit.³² 235-240°, n-Butanol).

(RR-70) 4.606 mg Substanz, 11.400 mg CO₂, 2.040 mg H₂O
3.396 mg Substanz, 0.490 ccm N₂ bei 24° u. 721 Torr
7.155 mg Substanz, 5.43 ml 0.01 n Ba(ClO₄)₂

C₁₅H₁₃N₃S (267.4) Ber. C 67.39 H 4.90 N 15.72 S 11.99
Gef. C 67.55 H 4.96 N 15.73 S 12.16

IR-Spektrum (KBr): 3250-2300/cm NH, SH (assoziiert),
1560/cm C=N

UV-Maxima (CH₃CN): 290 nm S (ε = 7800), 262 (15000), 223 (16600)

3-Phenyl-1-benzyl-1.2.4-triazol 21

1.34 g (5.0 m Mol) 22 wurden in 10 ml Eisessig suspendiert und in der Siedehitze unter Rühren 2.3 ml (20.0 mMol) 30-proz. H₂O₂ zugetropft. Es entstand eine klare Lösung, die noch 15 Min. unter Rückfluß gekocht wurde. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels i.Vak. wurde der Rückstand mit 5 ml Isopropanol aufgenommen und mit 2n NaOH neutralisiert. Es schieden sich dabei 0.84 g (72%) farbloses 21, Schmp. 100-102° ab. Umgelöst aus Isopropanol: Schmp. 102-103°. Die Substanz ist identisch mit dem aus 3-Phenyl-1.2.4-triazol und Benzylchlorid erhaltenen Produkt.

b) 3-Phenyl-1-benzyl-1.2.4-triazolyl-(5)-carbinole

Diphenyl-[3-phenyl-1-benzyl-1.2.4-triazolyl-(5)] -
carbinol 26a

Unter Stickstoff, Rühren und Kühlen mit Trockeneis/Äthanol wurden zu 20 ml absol. THF nacheinander 10.0 ml (21.3 mMol) einer Lösung von n-Butyllithium in Hexan⁺), 5.00 g (21.3 mMol) 21 in 35 ml absol. THF sowie 3.88 g (21.3 mMol) Benzophenon in 20 ml absol. THF so langsam zugetropft, daß die Innentemperatur nicht über -60° stieg. Nach Erwärmung auf Raumtemperatur wurden 1.5 g (25 mMol) Eisessig zugegeben, die Lösung i. Vak. eingedampft und der Rückstand mit Wasser und Cyclohexan behandelt, bis ein filtrierbarer Niederschlag entstand. Aus Cyclohexan: 8.2 g (92%) farblose Substanz, Schmp. 118-120°. Zur Analyse noch dreimal aus Cyclohexan, Schmp. 119.5-120°.

(RR-46a) 3.931 mg Substanz, 11.613 mg CO₂, 1.950 mg H₂O

3.103 mg Substanz, 0.294 ccm N₂ bei 22° u. 714 Torr

C₂₈N₂₃N₃O (417.5) Ber C 80.55 H 5.55 N 10.07

Gef. C 80.62 H 5.55 N 10.30

IR-Spektrum (KBr): 3600/cm OH, 3400 - 3100/cm OH (assoziiert),
1490/cm C=N

UV-Maxima (CH₃CN): 283 nm (ϵ = 480), 247 (19200)

(H₂SO₄): ca. 360 nm (ϵ = 780), 261 (15700)

⁺) Der Gehalt wurde nach H.GILMAN und A.H.HAUBEIN¹¹⁷ bestimmt.

Diphenyl-[1-(2-hydroxy-1.2.2-triphenyl-äthyl)-3-phenyl-1.2.4-triazolyl-(5)]-carbinol 28a

Wie für 26a beschrieben, wurden 10 ml absol. THF mit 5 ml (10.3 mMol) n-Butyllithium-Lösung und 1.18 g (5.0 mMol) 21 in 10 ml absol. THF innerhalb von 10 Min. umgesetzt. Zu der tiefbraunen Lösung wurden 1.82 g (10.0 mMol) Benzophenon in 10 ml absol. THF innerhalb von 10 Min. zugetropft und anschließend eine Stunde ohne Kühlung gerührt. Nach Zusatz von 0.66 g (11.0 mMol) Eisessig wurde alles Flüchtige i.Vak. abgezogen und der ölige Rückstand mit 50-proz. Äthanol angerieben: 3.02 g (100%) farbloses Kristallpulver, Schmp. 200-205°. Zur Analyse dreimal aus Benzol: farblose Prismen, Schmp. 213°.

(RR-46) 3.880 mg Substanz, 11.629 mg CO₂, 1.910 mg H₂O

2.397 mg Substanz, 0.153 ccm N₂ bei 26° u. 723 Torr

C₄₁H₃₃N₃O₂ (599.7) Ber. C 82.11 H 5.55 N 7.01

Gef. C 81.80 H 5.51 N 6.93

Bis-(4-methoxyphenyl)-[3-phenyl-1-benzyl-1.2.4-triazolyl-(5)]-carbinol 26b

Wie für 26a (S.108) beschrieben, wurden 20 ml absol. THF, 50.0 ml (110 mMol) n-Butyllithium-Lösung, 25.2 g (107 mMol) 21 in 150 ml absol. THF und 25.8 g (107 mMol) 4.4'-Dimethoxybenzophenon in 400 ml absol. THF umgesetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wurden 55 ml 2n HCl zugesetzt, alles Flüchtige i.Vak. abdestilliert und der Rückstand, wie angegeben, weiter behandelt: 47.7 g (94%) farbloses Kristallpulver, Schmp. 154-158°. Zur Analyse viermal aus Methanol, Schmp. 163°.

(RR-51) 3.862 mg Substanz, 10.665 mg CO₂, 1.930 mg H₂O
3.029 mg Substanz, 0.248 ccm N₂ bei 24° u. 712 Torr

C₃₀H₂₇N₃O₃ (447.6) Ber. C 75.45 H 5.70 N 8.80

Gef. C 75.36 H 5.59 N 8.81

IR-Spektrum (KBr): 3500/cm (assoziiert) OH,
1605/cm C=C (Aromat), 1510/cm C=N

UV-Maxima (CH₃CN): 280 nm (ϵ = 3400), 266 S (10600),
255 S (19400), 234 (36400)

(H₃PO₄): 590 (72900), 415 (6700),
363 S (5500), 286 S (15300), 250 (23500)

(H₂SO₄): 570 (55300), 400 (13800), 281 S (22200),
263 (23500), 232 S (19700)

Bis-(4-methoxyphenyl)-[3-phenyl-1-benzyl-1,2,4-triazolyl
-(5)]-methyl-äthyläther 29

10 ml absol. THF, 5 ml (10.3 mMol) n-Butyllithium-Lösung,
2.35 g (10.0 mMol) 21 in 15 ml absol. THF und 2.42 g
(10.0 mMol) 4,4'-Dimethoxybenzophenon in 50 ml absol. THF
wurden umgesetzt, wie für 26a (S.108) beschrieben. Nach
Ansäuern mit 6.0 ml (12.0 mMol) 2n HCl wurde - vermutlich
äthanolhaltiger - Äther und Wasser zugesetzt, bis Phasen-
trennung eintrat. Die organische Phase wurde abgetrennt,
über Na₂SO₄ getrocknet, i.Vak. eingedampft und der ölige
Rückstand durch Säulenchromatographie (Laufmittel: Petrol-
äther (40-60°) - Äther, 1 + 1 Vol.-Teile) gereinigt. Aus
der ersten Fraktion (erkennbar durch Farbttest mit konz.
H₂SO₄: rotviolette bis tiefblaue Färbung) kristallisierten

beim Verdunsten der Lösungsmittel 2.70 g (53%) farblose Kuben, Schmp. 108-110°. Die gleiche Substanz entstand bei der Umsetzung von 2.72 g (5.7 mMol) 26b mit 0.1 ml konz. Salzsäure durch Aufkochen in 15 ml Äthanol. Beim Abkühlen auf 0° und Anreiben erstarrte das ausgeschiedene Öl: 2.78 g (96%) farblores Kristallpulver, Schmp. 107-109°. Zur Analyse dreimal aus Äthanol: Schmp. 111°.

(RR-49a) 3.859 mg Substanz, 10.738 mg CO₂, 2.120 mg H₂O
2.764 mg Substanz, 0.206 ccm N₂ bei 27° u. 734 Torr

C₃₂H₃₁N₃O₃ (505.6) Ber. C 76.02 H 6.18 N 8.31

Gef. C 75.94 H 6.15 N 8.19

PMR-Spektrum(d₅-Pyridin):

C-CH₃ 8.92τ (t, J = 7 Hz),
-CH₂- 6.73τ (q, J = 7 Hz),
2x O-CH₃ 6.32τ (s),
(C₆H₅)-CH₂- 4.43τ (s),
2x-C₆H₄- $\begin{matrix} 3.01\tau \\ 2.21\tau \end{matrix}$ A₂B₂-System, J = 8.4 Hz,
C₆H₅-(CH₂) 2.75τ (m),
C₆H₅-(C₂N₃) 2.49τ (m, breit)

Bis-(4-methoxyphenyl)-{1-[2-hydroxy-2,2-bis-(4-methoxyphenyl)-1-phenyl-äthyl]-5-phenyl-1,2,4-triazolyl-(5)}-carbinol 28b

Wie für 26a beschrieben, wurden 10 ml absol. THF, 10 ml (20.6 mMol) n-Butyllithium-Lösung, 2.35 g (10.0 mMol) 21 in 15 ml absol. THF und 4.85 g (20.0 mMol) 4,4'-Dimethoxybenzophenon in 90 ml absol. THF zur Reaktion gebracht.

Nach Ansäuern mit 11.0 ml (22.0 mMol) 2n HCl wurde alles Flüchtige i.Vak. abgezogen und der zurückbleibende Schaum mit Äthanol behandelt: 6.03 g (70%) farbloses Pulver, Schmp. 212-214°. Zur Analyse einmal aus viel Äthanol und dreimal aus Butylacetat: farblose Prismen, Schmp. 222°.

(RR-47a) 4.164 mg Substanz, 11.460 mg CO₂, 2.110 mg H₂O
3.650 mg Substanz, 0.183 ccm N₂ bei 26° u. 733 Torr

C₄₅H₄₁N₃O₆ (719.8) Ber. C 75.09 H 5.74 N 5.84

Gef. C 75.11 H 5.67 N 5.52

PMR-Spektrum (d₅-Pyridin): 1x O-CH₃ : 6.52 τ (s)

2x O-CH₃ : 6.46 τ (s)

1x O-CH₃ : 6.27 τ (s)

1 tert.CH : 5.23 τ (s)

26 arom.H + 2x O-H : 3.42 - 1.75 τ

Bis-(4-dimethylaminophenyl)-[3-phenyl-1-benzyl-
1.2.4-triazolyl-(5)]-carbinol 26c

Wie für 26a (S.108) beschrieben, wurden 50 ml absol. THF, 50 ml (110 mMol) n-Butyllithium-Lösung, und 25.8 g (110 mMol) 21 zur Reaktion gebracht und im N₂-Gegenstrom 28.2 g (110 mMol) Michlers Keton in kleinen Portionen eingetragen, derart, daß die Reaktionstemperatur von -60° nicht überschritten wurde. Anschließend wurde erwärmt und schließlich in der Siedehitze zur Neutralisation CO₂ eingeleitet. Der Niederschlag von Li₂CO₃ wurde abfiltriert und mit heißem Äthanol nachgewaschen. Das Filtrat wurde i.Vak. eingedampft und der Rückstand durch Anreiben mit Äthanol zur Kristallisation gebracht:

49.9 g (91%) farbloses Kristallpulver, Schmp. 158-161°.

Zur Analyse aus Benzol und Äthanol unter Zusatz einiger Tropfen Hünigbase⁺) umkristallisiert: fast farblose Blättchen, Schmp. 161-162°.

(RR-48a) 4.393 mg Substanz, 12.275 mg CO₂, 2.590 mg H₂O

3.366 mg Substanz, 0.427 ccm N₂ bei 25° u. 718 Torr

C₃₂H₃₃N₅O (503.7) Ber. C 76.31 H 6.60 N 13.91

Gef. C 76.26 H 6.60 N 13.73

IR-Spektrum (KBr): 3410/cm OH (assoziiert),

1623/cm C=C (Aromat), 1526/cm C=N

UV-Maxima (CH₃CN): 307 nm S (ε = 5700), 265 (50300),

(Eisessig, ohne Erhitzen): 475 (42300),

420 S (18700),

310 (11000)

(Eisessig, kurz auf 100° erhitzt): 662 (20900),

610 S (9600),

438 (3800),

309 S (8500)

3-Hydroxymethyl-5-phenyl-2-benzyl-1.2.4-triazol 26d⁺⁺)

20 ml absol. THF, 25 ml (55 mMol) n-Butyllithium-Lösung und

12.9 g (55 mMol) 21 in 75 ml absol. THF wurden, wie für 26a

beschrieben, zur Reaktion gebracht und bei 0° im Stick-

stoffstrom gasförmiger Formaldehyd (durch thermische Depoly-

⁺) Äthyl-diisopropylamin

⁺⁺) bearbeitet von cand.chem. A.MAIER

merisation von 4.5 g (0.15 Mol) Paraformaldehyd erhalten) eingeleitet und anschließend noch 30 Min. unter Rückfluß gekocht. Dann wurde alles Flüchtige i.Vak. abgezogen und der Rückstand mit wenig Benzol und 40 ml 2n HCl versetzt: 11.3 g farblores Pulver, Schmp. 148-151°. Zur Analyse dreimal aus Benzol: farblose, verfilzte Nadeln, Schmp. 151-152°.

(RR-58a) 3.632 mg Substanz, 9.605 mg CO₂, 1.830 mg H₂O
3.455 mg Substanz, 0.491 mg N₂ bei 23° u. 734 Torr

C₁₆H₁₅N₃O (265.3) Ber. C 72.37 H 5.69 N 15.91

Gef. C 72.17 H 5.64 N 15.83

IR-Spektrum (KBr): 3500 - 2800/cm OH (assoziiert), 1511,
1496, 1484/cm C=N

UV-Maxima (CH₃CN): 283 nm (ϵ = 420), 246 (19300)

c) 3-Phenyl-1.2.4-triazolyl-(5)-carbinole

Diphenyl-[3-phenyl-1.2.4-triazolyl-(5)]-carbinol 10a

0.83 g (2.0 mMol) 26a wurden in 20 ml flüssigem Ammoniak suspendiert und unter intensivem Rühren bei ca. -35° 0.25 g (11.0 mg-Atom) Natrium in kleinen Stücken, nach Maßgabe des Verbrauchs, zugesetzt, bis die tiefblaue Farbe 30 Min. bestehen blieb. Dann wurden in kleinen Portionen 0.64 g (12.0 mMol) NH₄Cl eingetragen und der Ammoniak absieden gelassen. Nachdem der Rückstand mit Wasser chloridfrei gewaschen worden war: 0.65 g (99%) farblores Pulver, Schmp. 225-226°. Die Substanz ist identisch mit dem durch Oxydation von 9a erhaltenen 10a.

Bis-(4-methoxyphenyl)-[3-phenyl-1.2.4-triazolyl-(5)]-
carbinol 10b

aus Thiobenzamid und Bis-(4-methoxyphenyl)-acetylchlorid⁺

5.82 (20.0 mMol) Bis-(4-methoxyphenyl)-acetylchlorid wurden mit 2.74 g (20.0 mMol) Thiobenzamid umgesetzt, wie für 11a (S.94) beschrieben. Das dabei gebildete rote Öl wurde in Äther aufgenommen. Der Rückstand der Ätherphase, gelöst in 50 ml Dioxan, wurde analog 11a (S.98) mit 10 ml 85-proz. Hydrazinhydrat (220 mMol) umgesetzt. Das resultierende farblose Öl, welches 9b⁺⁺) enthielt, wurde mit 2.00 g (6.8 mMol) Kaliumdichromat in 25 ml Eisessig unter Rühren 1 Stde. rückfließend gekocht, dann 100 ml Wasser zugesetzt und mit Essigester mehrmals ausgeschüttelt. Die organische Phase wurde nach Durchschütteln mit gesättigter NaHCO₃-Lösung und Wasser i.Vak. eingedampft. Beim Anreiben mit Benzol: 1.5 g (19%) schwachgelbe, kristalline Substanz, Schmp. 185-195°. Zur Analyse dreimal aus Isopropanol und zweimal aus Butylacetat: farblose watteartige Substanz, Schmp 211° (u.Zers.).

(RR-53a) 3.029 mg Substanz, 7.900 mg CO₂, 1.470 mg H₂O

4.157 mg Substanz, 0.410 ccm N₂ bei 24° u. 721 Torr

C₂₃H₂₁N₃O₃ (387.4) Ber. C 71.30 H 5.46 N 10.85

Gef. C 71.18 H 5.43 N 10.75

IR-Spektrum (KBr): 3250/cm NH₂OH (assoziiert),
1608/cm C=C (Aromat), 1509/cm C=N

⁺) bearbeitet von cand.chem. N.EICHER

⁺⁺) Chromatographische Aufarbeitung dieses Öls lieferte 1.5 g (19%) farbloses 9b, Schmp. 190-191°, welches sich nach der Analyse nicht von beigemengtem 10b abtrennen ließ.

UV-Maxima (CH_3CN): 281 nm ($\epsilon = 2800$), 272 S (4800),
259 S (10400), 252 (30100)

(H_3PO_4): 565 (56700), 399 (14400), 280 S (21700), 261 (23600)

(H_2SO_4): 565 (57600), 395 (12900), 280 S (19000), 263 (20900)

(CH_3COOH /Acetanhydrid/ HClO_4): Im 10 ml Meßkolben wurden die angegebenen Mengen an 10b und einer titrierten Lösung von 61-proz. HClO_4 in Eisessig jeweils mit 0.60 g (5.9 mMol) Acetanhydrid versetzt und mit 99.8-proz. Eisessig aufgefüllt. Die angegebenen ϵ -Werte wurden ohne Berücksichtigung der vorliegenden Gleichgewichte berechnet, sie spiegeln also die Gleichgewichtskonzentrationen wider.

a) 2.52 μMol 10b + 2.52 μMol HClO_4 : 523 (360), 440 (95)

b) 2.33 μMol + 4.66 μMol : 560 S (8100), 523.5 (14100), 430 (4300)

c) 1.835 μMol + 7.34 μMol : 554 (24100), 522 S (19200), 413.5 (6300)

PMR-Spektrum (d_6 -DMSO): 2x O- CH_3 6.25 τ (s), 2x - C_6H_4 - 3.01 τ
und 2.45 τ (A_2B_2 -System, $J = 8.7$ Hz),
 C_6H_5 - (m,p) 2.52 τ (m) und (o) 1.85 τ (m)

Debenzylierung von Bis-(4-methoxyphenyl)-[3-phenyl-1-benzyl-1,2,4-triazolyl-(5)]-carbinol 26b

47.8 g (0.10 Mol) 26b wurden in 1 l flüssigem Ammoniak mit 7.4 g (0.32 g-Atom) Natrium und 19.8 g (0.37 Mol) NH_4Cl umgesetzt, wie für 26a $\rightarrow$ 10a (S.114) beschrieben. Umkristallisieren aus Butylacetat ergab 35.03 g (90%) 10b,
Schmp. 210-211 $^\circ$; identisch mit dem Produkt der Oxydation von 9b.

Bis-(4-dimethylaminophenyl)-[3-phenyl-1,2,4-triazolyl-(5)]-carbinol 10c

10.1 g (20.0 mMol) 26c wurden mit 10 ml Wasser angeteigt, hierauf mit 10 ml konz. HCl verrührt, mit 140 ml Eisessig in Lösung gebracht und mit 2.0 g Palladium auf Aktivkohle (Merck) bei 40 $^\circ$ hydriert. Nach 76 Stdn. waren 990 ml (bei 20 $^\circ$

und 720 Torr; 102%) Wasserstoff aufgenommen worden. Nach Filtration und Abdampfen des Lösungsmittels i.Vak. hinterblieb ein grünes Öl, das mit 100 ml Benzol überschichtet und mit 2n Natronlauge bis zur neutralen Reaktion durchgeschüttelt wurde. Aus der tiefblauen Benzolphase schied sich ein farbloser Niederschlag ab, der durch Auskochen mit wenig Benzol von Ausgangsmaterial befreit und dann aus viel Benzol unter Zusatz einiger Tropfen Hünigbase umkristallisiert wurde: 4.3 g (53%) farbloses Pulver, Zers.-P. 183-185° (bei raschem Erhitzen Zers.-P. 190°). Zur Analyse mehrmals aus Benzol (immer unter Zusatz eines Tropfens Hünigbase): Zers.-P. 185°.

(RR-77a) 4.360 mg Substanz, 11.628 mg CO₂, 2.590 mg H₂O
2.932 mg Substanz, 0.455 ccm N₂ bei 27° u. 725 Torr

C₂₅H₂₇N₅O (413.5) Ber. C 72.61 H 6.58 N 16.94
Gef. C 72.78 H 6.65 N 16.84

IR-Spektrum (KBr): 3270/cm OH, NH (assoziiert),
1613/cm C=C (Aromat), 1517/cm C=N

UV-Maxima (CH₃CN): 300 nm S (ε = 5300), 265 (40000)
(Eisessig): 650 (81900), 436 (13200),
308 (13400), 261 S (15700), 244 (19000)

PMR-Spektrum (d₆-DMSO): 4x N-CH₃ 7.17τ (s)
2x -C₆H₄ 3.30τ
2.64τ) A₂B₂-System,
J = 9.0 Hz
C₆H₅- (m,p) 2.56τ (m)
(o) 1.91τ (m)

3-Hydroxymethyl-5-phenyl-1.2.4-triazol 10a⁺)

1.33 g (5.0 mMol) fein gepulvertes 26d wurden in 150 ml flüssigem Ammoniak mit 0.43 g (35.0 mg-Atom) Natrium zur Reaktion gebracht und mit 2.0 g (38.0 Mol) NH_4Cl neutralisiert, wie für 26a $\rightarrow$ 10a (S.114) beschrieben. Ausbeute: 0.80 g (93%), Schmp. 152-153°. Zur Analyse dreimal aus Essigester: farblose Nadeln, Schmp. 159-160°.

(RR-67) 3.533 mg Substanz, 7.972 mg CO_2 , 1.610 mg H_2O
2.066 mg Substanz, 0.460 ccm N_2 bei 27° u. 718 Torr

$\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_3\text{O}$ (175.2) Ber. C 61.70 H 5.18 N 23.99

Gef. C 61.58 H 5.10 N 23.94

IR-Spektrum (KBr): 3300 - 2300/cm OH, NH (assoziiert),
1560, 1486/cm C=N

UV-Maxima (CH_3CN): 281 nm S (ϵ = 260), 248 S (11500),
243 (11900)

(H_2SO_4): 258 (16900)

d) Substituierte 3-Phenyl-1.2.4-triazolyl-(5)-methane

Diphenyl-[3-phenyl-1-benzyl-1.2.4-triazolyl-(5)]-methan 30a

0.16 g (50 mg-Atom) roter Phosphor wurden in 5 ml Eisessig mit 50 mg (20.0 mMol) Jod bis zur Entfärbung gerührt, dann 0.1 ml Wasser und 1.67 g (4.00 mMol) 26a zugesetzt und 150 Min. rückfließend gekocht. Nach Abfiltrieren des Phosphors wurde die Lösung in 10 ml Na_2SO_3 -haltiges Wasser gegossen und mit Benzol ausgeschüttelt. Aus dem Benzolextrakt

⁺) bearbeitet von cand.chem. A.MAIER

wurde nach Anreiben des Rückstandes mit Hexan 1.25 g (78%) farblose Substanz, Schmp. 120-122° isoliert. Zur Analyse zweimal aus wenig Benzol: Schmp. 121-122°.

(RR-57z) 3.618 mg Substanz, 11.068 mg CO₂, 1.830 mg H₂O
3.384 mg Substanz, 0.325 ccm N₂ bei 27° u. 715 Torr

C₂₈H₂₃N₃ (401.5) Ber. C 83.76 H 5.77 N 10.47
Gef. C 83.49 H 5.66 N 10.28

IR-Spektrum (KBr): 1492/cm C=N

UV-Maxima (CH₃CN): 283 nm S (ε = 620), 248 (20600)

Die gleiche Substanz entstand bei der Umsetzung von 6.11 g (50 mmol) Benzylhydrazin in 15 ml Äthanol mit 1.66 g (5.0 mmol) N-Diphenylacetyl-thiobenzamid 11a in 15 ml Dioxan, wie für 11a → 9a (S.98) beschrieben (Reaktionszeit 10 Min.). Nach Beendigung der H₂S-Entwicklung wurde 30a durch Wasserzusatz ausgefällt; aus Cyclohexan: 1.3 g (65%) farblose Nadeln, Schmp. 119-120°.

Bis-(4-methylaminophenyl)-(4-phenyl-1-benzyl-1,2,4-triazolyl-(5))l-methan 30c

1.01 g (2.00 mmol) 26c wurden in 10 ml Eisessig mit 0.10 g Palladium auf Aktivkohle (Merck) bei Raumtemperatur hydriert, bis 120% (57.0 ml bei 720 Torr) der theoret. Wasserstoffmenge aufgenommen worden waren (Reaktionsdauer 12 Std.).

Nach Filtration und Verdampfen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand in Äther aufgenommen und mit gesättigter Na₂CO₃-Lösung säurefrei gewaschen. Abdampfen des Äthers hin-

terließ ein grünbraunes Öl, das durch Säulenchromatographie gereinigt wurde. Nach geringem Vorlauf wurde aus der Hauptfraktion ein schwachgelbes Öl erhalten, das beim Anreiben mit Hexan kristallisierte: 0.71 g (73%) farblose Substanz, Schmp. 148-153°. Zur Analyse aus Äthanol und aus Butylacetat: farblose Kuben, Schmp. 158-159°.

(RR-76) 3.333 mg Substanz, 9.646 mg CO₂, 2.030 mg H₂O
3.065 mg Substanz, 0.390 ccm N₂ 20° u. 724 Torr

C₃₂H₃₃N₅ (487.7) Ber. C 78.82 H 6.82 N 14.36

Gef. C 78.98 H 6.82 N 14.12

IR-Spektrum (KBr): 1612/cm C=C (Aromat), 1516/cm C=N

UV-Maxima (CH₃CN): 301 nm S (ε = 5200), 262 (45800)⁺

Bis-(4-dimethylaminophenyl)-[3-phenyl-1.2.4-triazolyl-(5)]-
methan 9c⁺⁺

0.50 g (1.00 mMol) 26c wurden in 5 ml Eisessig unter Zusatz von 1 ml 6n HCl mit 50 mg Palladium auf Aktivkohle bei 60° hydriert. Nach 48 Stdn. waren 48.5 ml bei 720 Torr (102%) Wasserstoff aufgenommen worden. Nach Filtration und Verdampfen des Lösungsmittels i.Vak. hinterblieb ein grünes Öl, das mit 2n NH₃-Lösung behandelt wurde: blaugrünes Pulver, Schmp. 85-115°, aus Tetrachloräthylen 0.32 g (81%) hellgrüne Kuben, Schmp. 183-187°. Zur Analyse mehrmals aus Aceton-Wasser: farblose Prismen, Schmp. 191° (u.Zers.).

⁺) Die farblose Lösung von 30c in Eisessig/Pyridin zeigte nach Zusatz geringer Mengen Jod wieder die charakteristische grüne Farbe des Kations 31c (vergl. S. 23 und 113).

⁺⁺) bearbeitet von cand.chem G.RUB

(RR-78) 3.339 mg Substanz, 9.219 mg CO₂, 2.050 mg H₂O

3.048 mg Substanz, 0.492 ccm N₂ bei 27° u. 732 Torr

C₂₅H₂₇N₅ (397,5) Ber. C 75,54 H 6.85 N 17.62

Gef. C 75.35 H 6.87 N 17.69

IR-Spektrum (KBr): 3240/cm NH (assoziiert),

1612/cm C=C (Aromat), 1515/cm C=N

Diphenyl-[3-phenyl-4-benzyl-1.2.4-triazolyl-(5)]-methan 14b

48.85 g (0.148 Mol) 1-Diphenylacetyl-2-benzoylhydrazin 7

wurden mit 100 ml Tetrachloräthylen angeteigt und unter

intensivem Rühren 7.35g (75.0 mMol) konz. Schwefelsäure

sowie 7.68 g (50.0 mMol) Phosphoroxychlorid zugesetzt. Nach

2 Stdn. Rückflußkochen wurde auf +10° abgekühlt und bei

dieser Temperatur durch Zutropfen von 250 ml 2n Natronlauge

neutralisiert. Nach Zusatz von 300 ml Benzol wurde von nicht
umgesetztem 7 (0.35 g) filtriert und letzteres gründlich mit

Benzol gewaschen. Aus den Benzolphasen: 41.8 g (91%) farb-

loses Diphenyl-[2-phenyl-1.3.4-oxadiazolyl-(5)]-methan 32,

Schmp. 115-125°. Umkristallisiert aus Benzol-Petroläther

(1 + 1): Schmp. 131-133°. Zur Analyse dreimal aus Benzol:

farblose Nadelchen, Schmp. 135°.

(RR-50) 3.885 mg Substanz, 11.493 mg CO₂, 1.730 mg H₂O

3.715 mg Substanz, 0.305 ccm N₂ bei 23° u. 716 Torr

C₂₁H₁₆N₂O (312.4) Ber. C 80.75 H 5.16 N 8.97

Gef. C 80.74 H 4.98 N 8.92

IR-Spektrum (KBr): 1561, 1550/cm C=N

UV-Maxima (CH_3CN): 275 nm S ($\epsilon = 5600$), 263 S (15400),
252 (19800)

32 wurde auch nach der Phosphoroxychlorid-Methode von
M.SCHINDLER⁴² gewonnen:

42.45 g (0.20 Mol) Diphenylelessigsäure wurden mit 1.36 g
(10.0 mMol) Benzhydrazid innig vermischt, 0.49 g (5.0 mMol)
konz. Schwefelsäure und 1.02 g (10.0 mMol) Phosphoroxychlorid
zugesetzt und unter gelegentlichem Rühren 30 Min. auf 150°
erhitzt. Das erkaltete Reaktionsgemisch wurde fein gepul-
vert, mit 50 ml Wasser bei 0° angeteigt und bei dieser Tem-
peratur mit 30-proz. Natronlauge auf pH = 8-9 gebracht. Dann
wurde mehrmals mit Äther ausgeschüttelt, die Ätherphasen
über Na_2SO_4 getrocknet, eingedampft und der Rückstand aus
Petroläther ($90-100^\circ$) umkristallisiert: 1.15g (37% bez. auf
Benzhydrazid) farblose Nadelchen, Schmp. $126-128^\circ$, identisch
mit dem aus 7 gewonnenen 32.

Filtrieren (wenig 7, äther- und wasserunlöslich) und Ansäuern
der wässrigen Phase lieferte 31.6 g (78%) der überschüssigen
Diphenylelessigsäure, Schmp. $143-145^\circ$, zurück.

6.24 g (20.0 mMol) 32 wurden mit 2.14 g (20.0 mMol) Benzyl-
amin, 1.44 g (10.0 mMol) Benzylaminhydrochlorid und 14 g
Molekularsieb 4 Å (Merck) unter Erwärmen homogen vermischt
und im Rohr 20 Stdn. auf $200 \pm 5^\circ$ erhitzt. Das Reaktionspro-
dukt wurde mit Äthanol gründlich ausgekocht, filtriert und
das Äthanol eingedampft. Das zurückbleibende farblose Öl
wurde in Essigester aufgenommen und mit 2n HCl und Wasser

gewaschen. Beim Verdunsten des Lösungsmittels kristallisierten 6.9 g farblose Substanz, welche dünnschichtchromatographisch (Laufmittel: Essigester) als 1 : 1 Gemisch von 32 und 14b erkannt wurde. Ausbeute, bezogen auf umgesetztes 32: 97%. Trennung durch Säulenchromatographie (Laufmittel: Essigester) und Umlösen aus wenig Benzol: 3.99 g (50%) farblose Nadeln, Schmp. 141-142°. Zur Analyse zweimal aus Äthanol: Schmp. 145,5 - 146,5°.

(RR-52) 3.304 mg Substanz, 10.108 mg CO₂, 1.760 mg H₂O

2.914 mg Substanz, 0.274 ccm N₂ bei 27° u. 728 Torr

C₂₈H₂₃N₃ (401.5) Ber. C 83.76 H 5.77 N 10.47

Gef. C 83.49 H 5.96 N 10.25

IR-Spektrum (KBr): 1495/cm C=N

UV-Maxima (CH₃CN): 239 S (ε = 14900)

e) 3-Phenyl-1.2.4-triazol-(5)-carbonsäurederivate

3-Phenyl-1.2.4-triazol-(5)-carbonsäure-
dimethylamid 35⁺

10 ml absol. THF, 5.0 ml (11.0 mMol) n-Butyllithium-Lösung, 2.59 g (11.0 mMol) 21 in 15 ml absol. THF und 1.29 g (11.0 mMol) N,N-Dimethylcarbaminsäureäthylester wurden zur Reaktion gebracht, wie für 26a (S.108) beschrieben. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wurden 6 ml (12.0 mMol) 2n HCl zugesetzt, anschließend alles Flüchtige i.Vak. abgezogen, der ölige Rückstand in Benzol aufgenommen und mit Wasser chloridfrei gewaschen. Eindampfen der Benzolphase lieferte einen gelben Honig, der sich dünnschichtchromatographisch

(Laufmittel: Benzol-Pyridin, 90 + 10 Vol.-Teile) als Gemisch von ca. 70% 35 ($R_f = 0.30$), mit ca. 30% 21 ($R_f = 0.37$) und Spuren langsamer laufender Substanzen erwies. Durch mehrmalige Säulenchromatographie (Laufmittel: Benzol-Pyridin, 95 + 5 Vol.-Teile) mit dünnschichtchromatographischer Kontrolle des Eluates konnten 0.85 g (33%) 21, Schmp. $98-102^\circ$ und 2.33 g (69%) 35, Schmp. $67-68^\circ$ isoliert werden. Zur Analyse aus Benzol-Hexan (1 : 1 Vol.-Teile) und aus Isopropanol: farblose Prismen, Schmp. $69-70^\circ$.

(RR-54b) 4.831 mg Substanz, 12.498 mg CO_2 , 2.560 mg H_2O
2.431 mg Substanz, 0.402 ccm N_2 bei 24° u. 724 Torr

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}$ (306.4) Ber. C 70.57 H 5.92 N 18.29

Gef. C 70.60 H 5.93 N 18.11

IR-Spektrum (KBr): $1641/\text{cm}$ $\text{C}=\text{O}$

UV-Maxima (CH_3CN): 283 nm S ($\epsilon = 1370$), 244 (23000)

Verbessertes Verfahren zur Darstellung von 35

50 ml absol. THF, 50 ml (0.11 Mol) n-Butyllithium-Lösung, 25.83 g (0.11 Mol) 21 in 150 ml absol. THF und 11.83 g (0.11 Mol) Dimethyl-carbamoylchlorid in 50 ml absol. THF wurden, wie für 26a (S.108) beschrieben, zur Reaktion gebracht. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wurde alles Flüchtige i.Vak. abgezogen, der zurückbleibende Honig mit wenig Isopropanol heiß gelöst und filtriert. Beim Abkühlen schieden sich 23.7 g (70%) schwach gelbe Kuben ab, Schmp. $66-68^\circ$. Aus der Mutterlauge konnten weitere 4.50 g (13%) durch

Säulenchromatographie gewonnen werden.

3-Phenyl-1.2.4-triazol-(5)-carbonsäure-dimethylamid 36
12.26 (40.0 mMol) 35 wurden in 200 ml Eisessig gelöst,
80 ml 6n HCl und 2.0 g Palladium auf Aktivkohle (Merck)
zugesezt und bei Raumtemperatur bis zur Beendigung der
Wasserstoffaufnahme hydriert. Nach 48 Stdn. waren 1050 ml
Wasserstoff bei 22° und 720 Torr (109%) aufgenommen wor-
den. Der Katalysator wurde abfiltriert, gründlich mit Eis-
essig nachgewaschen, das Filtrat i.Vak. eingedampft (Bad-
temperatur 60°) und der Rückstand mit 2n NaOH auf pH =
5 - 6 gebracht: 8.20 g (95%) farbloser Niederschlag,
Schmp. 164-170°. Mehrfache Extraktion der Mutterlauge mit
Methylenchlorid lieferte weitere 0.19 g (2%). Zur Analyse
je zweimal aus Benzol und Isopropanol: farblose Prismen,
Schmp. 171°.

(RR-64b) 3.346 mg Substanz, 7.500 mg CO₂, 1.650 mg H₂O

1.721 mg Substanz, 0.412 ccm N₂ bei 27° u. 718 Torr

C₁₁H₁₂N₄O (216.3) Ber. C 61.10 H 5.59 N 25.91

Gef. C 61.17 H 5.52 N 25.73

IR-Spektrum (KBr): 3160/cm NH, 1625/cm C=O, 1538/cm C=N

UV-Maxima (CH₃CN): 283 nm S (ε = 1200), 246 (19300)

PMR-Spektrum (d₆-DMSO):

N-CH₃ cis zur C=O-Funktion 6.89τ (s)

N-CH₃ trans zur C=O-Funktion 6.57τ (s)

C₆H₅- (m,p)
 (o) 2.43τ (m)
 1.85τ (m)

Achtstündige Hydrierung im Schüttelautoklaven bei 90°/
100 atü ergab aus 1.84 g (6.0 mMol) 35 in 30 ml Eisessig
mit 0.50 g Katalysator nach der Aufarbeitung, wie oben be-
schrieben, 0.91g (70%) 36, Schmp. 160-165°.

3-Cyclohexyl-1.2.4-triazol-(5)-carbonsäure-dimethylamid 37
18.38g (60.0 mMol) 35 in 300 ml Eisessig wurden mit 2.0 g
Palladium auf Aktivkohle im Schüttelautoklaven bei 110°/
100 atü 12 Stdn. hydriert. Nach Filtration und Verdampfen
des Lösungsmittels i. Vak. hinterblieb ein braunes Öl, das
mit Äther angerieben wurde: 5.47g (41%) farblose Substanz,
Schmp. 149-158°, einmal aus Isopropanol: Schmp. 155-157°.
Zur Analyse noch viermal aus Isopropanol: farblose Nadel-
chen, Schmp. 157°.

(RR-71c) 4.411 mg Substanz, 9.633 mg CO₂, 3.240 mg H₂O
2.425 mg Substanz, 0.563 ccm N₂ bei 26° u. 726 Torr

C₁₁H₁₈N₄O (222.3) Ber. C 59.44 H 8.16 N 25.20
Gef. C 59.60 H 8.22 N 25.32

IR-Spektrum (KBr): 3120/cm NH (assoziiert),
1627/cm C=O, 1550/cm C=N

UV-Maxima (CH₃CN): 218 nm (ε = 6150)

PMR-Spektrum (CDCl₃): C₆H₁₁- 8.73 - 7.92τ (m)
Triazol-NH 7.14τ (breit)

N-CH₃ cis zur C=O-Funktion 6.83τ (s)

N-CH₃ trans zur C=O-Funktion 6.45τ (s)

3-Phenyl-1,2,4-triazol-(5)-thiocarbonsäure-dimethylamid 38

0.43 g (2.00 mMol) 36 wurden in 5 ml Pyridin (über KOH) gelöst, zum gelinden Sieden erhitzt, innerhalb von 5 Min.

0.44 g (1.00 mMol) P_4S_{10} in kleinen Portionen unter gelegentlichem Rühren zugesetzt und nach weiteren 5 Min. Kochen sofort auf Eis gegossen. Gründliches Ausäthern der wäßrigen Lösung (z.T. ausgefallenes 38 löste sich) und Abziehen alles Flüchtigen i.Vak. (Badtemperatur 60°) ergab ein gelbes Öl, das mit CCl_4 kristallisierte: 0.43 g gelbe Substanz, Schmp. $125-127^\circ$. Weitere 30 mg, Schmp. $120-125^\circ$ aus der Mutterlauge (Gesamtausbeute 99%). Zur Analyse noch zweimal aus Tetrachlorkohlenstoff: gelbe Nadelchen, Schmp. 128°

(RR-72) 3.494 mg Substanz, 7.304 mg CO_2 , 1.650 mg H_2O

1.835 mg Substanz, 0.412 ccm N_2 bei 27° u. 724 Torr

4.234 mg Substanz, 3.66 ml 0.01 n $Ba(ClO_4)_2$

$C_{11}H_{12}N_4S$ (232.3) Ber. C 56.87 H 5.21 N 24.12 S 13.80

Gef. C 57.05 H 5.28 N 24.34 S 13.86

IR-Spektrum (KBr): 3210/cm NH, 1535/cm C=N, 1252/cm C=S

UV-Spektrum (CH_3CN): 387 nm ($\epsilon = 250$), 272 S (11700),

236 (17200)

PMR-Spektrum ($CDCl_3$):

$N-CH_3$ cis zur C=S-Funktion 6.36 τ (s)

$N-CH_3$ trans zur C=S-Funktion 6.16 τ (s)

C_6H_5 - $\begin{pmatrix} m, p \\ o \end{pmatrix}$ 2.48 τ (m)
1.79 τ (m)

3-Cyclohexyl-1.2.4-triazol-(5)-thiocarbonsäuredimethylamid

0.51 g (2.30 mMol) 37 wurden mit 0.38 g (0.85 mMol) P_4S_{10} , wie für 38 beschrieben, umgesetzt und nach der Hydrolyse in Eiswasser mit Methylenchlorid extrahiert. Nach Abdampfen des Methylenchlorids wurde der kristalline gelbe Rückstand zur Entfernung phosphorhaltiger Verunreinigungen in 5 ml Äthanol gelöst und in der Siedehitze Wasser bis zur bleibenden Trübung zugesetzt. Nach dem Abkühlen: 0.50 g (91%) schwach gelbe Blättchen, Schmp. 175-177°. Zur Analyse zweimal aus Butylacetat: Schmp. 177-177,5°.

(RR-73a) 4.160 mg Substanz, 8.473 mg CO_2 , 2.800 mg H_2O
3.005 mg Substanz, 0.640 ccm N_2 bei 25° u. 728 Torr
5.576 mg Substanz, 4.77 ml 0.01 n $Ba(ClO_4)_2$

$C_{11}H_{18}N_4S$ (238.4) Ber. C 55.43 H 7.61 N 23.51 S 13.45
Gef. C 55.59 H 7.53 N 23.37 S 13.71

IR-Spektrum (KBr): 3110/cm NH (assoziiert), 1527/cm C=N,
1259/cm C=S

UV-Maxima (CH_3CN): 380 nm (ϵ = 170), 282 (11000)

1-Methyl-3-phenyl-1.2.4-triazol-(5)-thiocarbonsäure-
dimethylamid 39

0.46 g (2.00 mMol) 38 wurden unter Feuchtigkeitsausschluß in 10 ml absol. DMF gelöst, 0.25 g (2.23 mMol) Kalium-tert.-butylat zugesetzt und 10 Min. bei Raumtemperatur gerührt, bis die Suspension homogen erschien. Nach Zusatz von 0.41 g (2.20 mMol) 4-Toluolsulfonsäuremethylester wurde 12 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt (der Geruch von Methylmercaptan trat schwach auf), das Lösungsmittel bei 0.1 Torr und einer

Badtemperatur von 60° abgezogen, der Rückstand mit Wasser behandelt und mehrmals mit Benzol extrahiert. Eindampfen der Benzolphasen i.Vak. ergab ein gelbes Öl, das beim Anreiben mit 5 ml 50-proz. Athanol kristallisierte: 0.27 g hellgelbe Substanz, Schmp. 113-115°. Einengen der Mutterlauge ergab weitere 0.14 g, Schmp. 112-114° (Gesamtausbeute: 83%). Zur Analyse zweimal aus Athanol: hellgelbe Prismen, Schmp. 123.5-124.5°.

(RR-81a) 4.212 mg Substanz, 9.037 mg CO₂, 2.160 mg H₂O
1.755 mg Substanz, 0.363 ccm N₂ bei 26° u. 730 Torr
5.029 mg Substanz, 4.15 ml 0.01 n Ba(ClO₄)₂

C₁₂H₁₄N₄S (246.3) Ber. C 58.50 H 5.73 N 22.75 S 13.02
Gef. C 58.55 H 5.74 N 22.68 S 13.23

IR-Spektrum (KBr): 1539/cm C=N, 1269/cm C=S

UV-Maxima (CH₃CN): 382 nm (ε = 260), 282 S (12200),
255 S (14900), 235 (20900)

PMR-Spektrum (CDCl₃):

N-CH₃ cis zur C=S-Funktion 6.70τ (s)

N-CH₃ trans zur C=S-Funktion 6.41τ (s)

Triazol-N¹-CH₃ 5.99τ (s)

C₆H₅- $\begin{pmatrix} m, p \\ o \end{pmatrix}$ $\begin{pmatrix} 2.48\tau (m) \\ 1.82\tau (m) \end{pmatrix}$

Umsetzung von 3-Phenyl-1.2.4-triazol-(5)-carbonsäure-
dimethylamid 36 mit Phosgen und Dimethylamin

0.43 g (2.00 mMol) 36 wurden in 10 ml absol. THF unter Feuchtigkeitsausschluß gelöst und unter Rühren aus einer Kühlfalle 0.43 ml (ca. 0.59 g, 6.0 mMol) COCl₂ im Stickstoffstrom ein-

geleitet, wobei die Reaktionstemperatur zwischen -10° und 0° gehalten wurde und ein farbloser Kristallbrei entstand. Dann wurde noch 1 Stde. bei Raumtemperatur gerührt, alles Flüchtige i.Vak. bei 25° entfernt und der Rückstand erneut mit 15 ml absol. THF aufgeschlämmt. Anschließend wurde unter Rühren bei 0° Dimethylamin eingeleitet, bis keine Weiterentwicklung mehr zu beobachten war. Nach weiteren 12 Stdn. Rührens bei Raumtemperatur wurden 0.25 g (3.1 mMol) Dimethylaminhydrochlorid abgetrennt und mit wenig absol. THF gewaschen. Das Filtrat wurde i.Vak. eingedampft und der farblose ölige Rückstand mit Benzol angerieben: 0.12 g farbloses 36, Schmp. $130-155^{\circ}$. Aus der Mutterlauge wurden durch Eindampfen und erneutes Anreiben mit Benzol nach und nach weitere 0.14 g 36 zurückgewonnen (zusammen 60%). Das zurückbleibende Öl enthielt aufgrund des PMR-Spektrums (in d_6 -DMSO) noch weiteres 36, wenig Tetramethylarnstoff (7.28τ , s) und Substanzen mit Signalen bei 8.24τ (m), 7.12τ (s)⁺⁾ , 6.33τ (m) und 5.96τ (m) die nicht zugeordnet werden konnten.

0.43 g (2.00 mMol) 36 wurden unter Feuchtigkeitsschutz in 10 ml absol. THF gelöst, unter Rühren und Kühlung bei Raumtemperatur mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt und anschließend bei -40° aus einer Kühlfalle 0.43 ml (ca. 0.59 g, 6.0 mMol) Phosgen im Stickstoffstrom einge-

⁺⁾ intensivstes Signal; zum Vergleich Tetrazis-(dimethylamino)-methan¹¹⁸ in Benzol: 7.39τ (s).

leitet. Dann wurde auf 50-55° erwärmt und nach 1 Stde. Rühren alles Flüchtige i.Vak. entfernt. Der farblose, kristalline Rückstand wurde erneut mit 10 ml absol. THF aufgeschlämmt und bei -50° aus einer Kühlfalle 1.3 ml (ca. 0.90 g, 20 mMol) Dimethylamin im Stickstoffstrom einleitet. Dann wurde auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 12 Stdn. gerührt. Die Aufarbeitung erfolgte, wie oben beschrieben, und ergab 0.38 g (4.6 mMol) Dimethylaminhydrochlorid sowie 0.37 g (86%) 36.

3. Versuche zur Darstellung der 1.2.4-Triazafulvene

a) aus Diphenyl-[3-phenyl-1.2.4-triazolyl-(5)]-carbinol 10a

Diphenyl-[3-phenyl-1.2.4-triazolyl-(5)]-chlormethanhydrochlorid 43a

9.81 g (30.0 mMol) 10a wurden in 15 ml absol. THF suspendiert und trockener Chlorwasserstoff unter Rühren bei Raumtemperatur (Wasserkühlung) bis zur Sättigung eingeleitet. Nach vorübergehend klarer Lösung fiel ein farbloser Niederschlag aus. Anschließend wurde alles Flüchtige i.Vak. abgezogen (Badtemperatur 30°) und der Rückstand mit 22 ml (0.30 Mol) Thionylchlorid 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nachdem wiederum alles Flüchtige i.Vak. entfernt worden war, ergab der Rückstand nach 24 Stdn. Rühren unter Feuchtigkeitsschluß mit 50 ml absol. Äther 11.30 g (98.5%) farbloses Pulver, das bei 120° begann HCl abzugeben und bei 160° unter Zersetzung schmolz. Zur Analyse in absol. THF gelöst und mit trockenem Hexan wieder abgeschieden, Zers.-P. 160°.

(RR-33) 3.911 mg Substanz, 9.481 mg CO₂, 1.590 mg H₂O
3.310 mg Substanz, 0.341 ccm N₂ bei 24° u. 718 Torr
C₂₁H₁₇N₃Cl₂ (382.3) Ber. C 65.98 H 4.48, N 10.99
Gef. C 66.15 H 4.55, N 11.19

UV-Spektrum von 3.6.6-Triphenyl-1.2.4-triazafulven 44a
0.559 mg (1.46 µMol) 43a wurden unter Luftaeschluß im
10 ml Meßkolben in absol. THF gelöst, 1.0 µl (5.9 µMol)
Hünigbase zugesetzt, umgeschüttelt, sofort in die gründ-
lich mit Stickstoff gespülten Küvetten abgefüllt und das
Spektrum aufgenommen. Die Vergleichsküvetten enthielten
absol. THF mit Hünigbase in der gleichen Konzentration.
Nach 45 Min. war die Extinktion, gemessen bei 440 nm, auf
51% des Anfangswertes abgesunken.

UV-Maxima (THF): 440 nm (ε = 1600), 340 (800),
291 S (2100), 253 S (23000)

Methyl-{diphenyl-[3-phenyl-1.2.4-triazolyl-(5)]-methyl}-
äther 45

Zu einer Lösung von 138 mg (6.00 mg-Atom) Natrium in 10 ml absol.
Methanol wurde die Lösung von 1.15 g (3.00 mMol) 43a in 30 ml
absol. THF unter Feuchtigkeitsausschluß, Rühren und Eisküh-
lung innerhalb von 30 Min. zugetropft. Bei jedem Tropfen
trat die orangegelbe Farbe von 44a auf und verblaßte inner-
halb von Sekundenbruchteilen. Die durch NaCl getrübe Lösung
wurde i.Vak. eingedampft, der ölige Rückstand mit Benzol auf-
genommen und filtriert (aus dem Filterrückstand erhielt man

nach Auswaschen mit Wasser 80 mg (8%) farbloses 10a, Schmp. 225-230°). Einengen des Filtrates und Zusatz von Hexan ergab 0.91 (89%) farblose Substanz, Schmp. 130-135°. Zur Analyse dreimal aus Benzol-Hexan (in Benzol gelöst und mit dem dreifachen Volumen Hexan überschichtet): farblose Nadelbüschel, Schmp. 137-138°.

(RR-35b) 3.643 mg Substanz, 10.300 mg CO₂, 1.820 mg H₂O

3.536 mg Substanz, 0.400 ccm N₂ bei 26° u. 721 Torr

C₂₂H₁₉N₃O (341.4) Ber. C 77.39 H 5.61 N 12.31

Gef. C 77.16 H 5.59 N 12.25

IR-Spektrum (KBr): 3300-2500/cm NH (assoziiert),

1103/cm C-O-CH₃ (sehr stark)

UV-Maxima (H₂SO₄): 476 nm (ε = 4700), 282 S (19400),

271 (20400), 235 S (11100)

Dimethyl-{diphenyl-[3-phenyl-1.2.4-triazolyl-(5)]-methyl}-amin 46

Zu dem Gemisch aus 10 ml THF und 2.0 ml 33.8-proz. wäßriger Dimethylaminlösung (15 mMol) wurden 1.15 g (3.0 mMol) 43a in 30 ml absol. THF im Verlauf von 30 Min. getropft. Anschließend wurde alles Flüchtige i.Vak. abgezogen, der Rückstand in Eisessig aufgenommen und durch Wasserzusatz 0.51 g (52%) 10a, Schmp. 220-225°, ausgefällt. Wiederholtes Ausäthern der Mutterlauge und Abdampfen der Ätherphasen lieferte ein farbloses Öl, das im Exsiccator (über KOH und H₂SO₄) kristallisierte: 0.43 g (41%), Schmp. 150-160° (u.Zers.). Die Reinigung erfolgte durch Umlösen aus Cyclohexan und mehrmals aus

Benzol, wobei nur kurz erhitzt werden durfte: farblose Nadeln, die bereits bei 120° langsam Dimethylamin abgaben und bei 160° unter Zersetzung schmolzen. Zur Analyse 5 Min. bei 64° / 1 Torr getrocknet.

(RR-38) 4.092 mg Substanz, 11.650 mg CO₂, 2.340 mg H₂O
2.746 mg Substanz, 0.398 ccm N₂ bei 27° u. 724 Torr

C₂₃H₂₂N₄ (354.5) Ber. C 77.94 H 6.26 N 15.81

Gef. C 77.70 H 6.40 N 15.71

Deprotonierung von 43a mit Mesitylmagnesiumbromid

0.38 g (1.0 mMol) 43a wurden unter Feuchtigkeitsausschluß in 10 ml absol. THF gelöst und bei Raumtemperatur zu der Lösung von 2.2 mMol Mesitylmagnesiumbromid [aus 0.44 g (2.2 mMol) 2-Brommesitylen und 53 mg (2.2 mg-Atom) Magnesium in 10 ml absol. THF] im Verlauf von 1 Stde. zugetropft. Die Lösung färbte sich schon bei den ersten Tropfen orangegelb, die Farbintensität nahm aber im weiteren Verlauf nicht mehr zu, nach Beendigung der Zugabe war die Lösung wieder fast farblos. Nach Abdampfen des Lösungsmittels i.Vak. hinterblieb ein farbloses Öl, das in Äther aufgenommen und mit Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen wurde. Einengen der Ätherphase ergab 90 mg 10a, Schmp. 210-220°, und ein honigartiges Öl, welches beim Anreiben mit Benzol weitere 20 mg 10a lieferte. In der Mutterlauge ließen sich dünnenschichtchromatographisch mindestens 5 Substanzen unterscheiden (%-Anteile aufgrund der Fläche abgeschätzt):

R_f - Wert	0.67	0.60	0.51	0.38	0.31
Anteil ca.	5%	25%	25%	25%	20%

Die Substanz mit $R_f = 0.38$ dürfte dem Diphenyl-[3-phenyl-1.2.4-triazolyl-(5)]-methan 9a und die Substanz mit $R_f = 0.31$ dem zugehörigen Carbinol 10a entsprechen.

Erneutes Abziehen des Lösungsmittels und Behandeln des Rückstandes mit Eisessig unter Zusatz einiger ml 2n HCl lieferte 0.18 g 10a, Schmp. 215-220° (Gesamtausbeute 89%).

Umsetzung von 10a mit Thionylchlorid in Benzol und Deprotonierung mit Hünigbase

0.98 g (3.0 mMol) fein gepulvertes 10a wurden in 20 ml absol. Benzol suspendiert und bei Raumtemperatur mit 1.1 ml (15 mMol) SOCl_2 60 Stdn. gerührt. Dann wurde alles Flüchtige i.Vak. abgezogen, das zurückbleibende zähe Öl in 50 ml absol. THF gelöst und unter Luftausschluß innerhalb von 20 Min. zu einer auf -60° gekühlten Lösung von 1.55 g (12.0 mMol) Hünigbase in 10 ml absol. THF getropft. Die schwach trübe, orangegelbe Lösung entfärbte sich beim langsamen Erwärmen auf Raumtemperatur. Dann wurde i.Vak. eingedampft und der ölige Rückstand mit Essigester behandelt: 0.14 g 10a, Schmp. 215-227°. Zusetzen von Äthanol fällte aus der Mutterlauge 0.33 g farblofes Pulver, Schmp. 200-250° (u.Zers.), das dünnschichtchromatographisch weiteres 10a und die oben erwähnten, rascher laufenden Substanzen enthielt.

b) aus Bis-(4-methoxyphenyl)-[3-phenyl-1.2.4-triazolyl-(5)]-
carbinol 10b

Umsetzung von 10b mit Thionylchlorid in Benzol und Depro-
tonierung mit Hünigbase

1.16 g (3.00 mMol) 10b wurden in 20 ml absol. Benzol suspen-
diert und unter Feuchtigkeitsausschluß mit 1.1 ml (15 mMol)
Thionylchlorid bei Raumtemperatur 1 Stde. gerührt. Dann wur-
den 30 ml absol. Äther zugesetzt, vom ausgefallenen Öl abde-
kantiert und dies in 10 ml absol. THF aufgenommen. Erneutes
Ausfällen mit absol. Äther führte wiederum zu einem rötli-
chen Harz, das nach erneutem Abdekantieren in 20 ml absol.
THF gelöst und auf -70° abgekühlt wurde. Zutropfen von 1.55 g
(12.0 mMol) Hünigbase in 10 ml absol. THF führte zu einer
kirschroten Lösung mit farblosem Niederschlag. Nach Erwär-
men auf Raumtemperatur wurde von der nunmehr nur noch schwach
rosa gefärbten Lösung alles Flüchtige i.Vak. abgezogen, der
Rückstand in Benzol aufgenommen und mit Wasser chloridfrei
gewaschen. Eindampfen der Benzolphase lieferte ein hell-
braunes Öl, aus welchem beim Anreiben mit Methanol 0.21 g
(18%) fast farbloses 10b, Schmp. $200-205^{\circ}$, kristallisierten.
In der Mutterlauge ließen sich dünnschichtchromatographisch
neben weiterem 10b und 52b noch zwei weitere, nicht identi-
fizierte Substanzen erkennen.

UV-Spektrum von 6.6-Bis-(4-methoxyphenyl)-3-phenyl-
1.2.4-triazafulven 44b

0.450 mg (1.16 μ Mol) 10b wurden im 10 ml Meßkolben mit 0.4 ml einer Lösung von 13.0 mg (0.11 mMol) Thionylchlorid in 25 ml absol. Benzol versetzt (entsprechend 1.8 μ Mol SOCl_2) und 2 Stdn. bei 25° stehen gelassen. Dann wurde mit absol. Benzol aufgefüllt und 1.0 μ l (5.9 μ Mol) Hünigbase zugeetzt. Das Abfüllen der hellroten Lösung in die Küvette erfolgte rasch, aber ohne Maßnahmen zum Ausschluß von Luftfeuchtigkeit; die Vergleichsküvette enthielt absol. Benzol, welches ebenfalls mit 0.4 ml der obigen SOCl_2 -Lösung und 1.0 μ l Hünigbase (pro 10 ml) versetzt worden war. Bereits nach 5 Min. war die Extinktion, gemessen bei 505 nm, auf 16% des Anfangswertes abgesunken.

UV-Maxima (Benzol): 505 nm (ϵ = 650), 464 S (490),
396 (300), 303 (1000)

c) aus Bis-(4-dimethylaminophenyl)-[3-phenyl-1.2.4-
triazolyl-(5)]-carbinol 10c

Bis-(4-dimethylaminophenyl)-[3-phenyl-1.2.4-triazolyl-(5)]-
methyl-perchlorat 47c

0.41 g (1.0 mMol) 10c wurden mit der Lösung von 165 mg (1.0 mMol) 61-proz. Perchlorsäure in 20 ml Äthanol 1 Stde. bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurde auf 0° abgekühlt, der tiefgrüne Niederschlag abgesaugt und mit eiskaltem Äthanol gewaschen: 0.45 g (91%), Zers.-P. 175-178°. Zur Analyse aus Äthanol: tiefgrüne, goldglänzende Spieße, Zers.-P. 180°.

(RR-83a) 4.488 mg Substanz, 9.965 mg CO₂, 2.060 mg H₂O .

3.140 mg Substanz, 0.400 ccm N₂ bei 21° u. 725 Torr

C₂₅H₂₆N₅O₄Cl (496.0) Ber. C 60.54 H 5.30 N 14.12

Gef. C 60.60 H 5.14 N 14.11

IR-Spektrum (KBr): 3660-2500/cm NH (assoziiert),

1612/cm C=C (Aromat), 1580/cm C=N

UV-Maxima (CH₃CN): 643 nm (ε = 87000), 588 S (37000),

438 (19500), 307 (18100), 261 S (20000),

240 (23700)

UV-Spektren von 6.6-Bis-(4-dimethylaminophenyl)-3-phenyl-
1.2.4-triazafulven

0.384 mg (0.77 μMol) 47c wurden im 10 ml Meßkolben in Acetonitril gelöst, das 1.0 μl (5.9 μMol) Hünigbase pro 10 ml enthielt. In der Vergleichsküvette befand sich Acetonitril mit Hünigbase der gleichen Konzentration. Nach 24 Stdn. hatte die Extinktion, gemessen bei 577 nm, nur unwesentlich abgenommen.

UV-Maxima (CH₃CN): 577 nm (ε = 62700), 527 S (43900),

372 (5200), 297 S (11500)

0.300 mg (0.60 μMol) 47c wurden im 10 ml Meßkolben in absol. THF gelöst und 1 μl (5.9 μMol) Hünigbase zugesetzt. Die Vergleichsküvette enthielt THF und Hünigbase der gleichen Konzentration. Nach 20 Min. hatte die Extinktion, gemessen am längstwelligen Maximum, um 11%, nach 60 Min. um 34% des Anfangswertes abgenommen.

UV-Maxima⁺) (THF): 558 nm (ϵ = 54100), 518 S (32000),
431 (1900), 283 (13600)

0.296 mg (0.60 μ Mol) 47c wurden in 10 ml Meßkolben in absol. Benzol suspendiert, 1.0 μ l (5.9 μ Mol) Hünigbase zugesetzt und geschüttelt, bis eine klare blauviolette Lösung entstanden war. Die Vergleichsküvette enthielt Benzol mit dem gleichen Gehalt an Hünigbase. Nach 30 Min. hatte die Extinktion, gemessen bei 555 nm, um 19% abgenommen.

UV-Maxima (Benzol): 555 nm (ϵ = 13300), 441 (650), 291 (3900)

Vergeblicher Versuch zur Darstellung von 6.6-Bis-(4-dimethylaminophenyl)-3-phenyl-1.2.4-triazafulven 44c

0.10 g (0.20 mMol) 47c wurden in 10 ml absol. DMF gelöst und unter Luftausschluß innerhalb von 10 Min. zu der Lösung von 0.13 g (1.0 mMol) Hünigbase in 20 ml absol. DMF getropft. Die tiefblaue Lösung, deren Farbintensität nach 12 Stdn. Stehen bei Raumtemperatur nicht erkennbar abgenommen hatte, wurde bei 25°/0.1 Torr zu einem tiefgrünen Öl eingeengt, aus welchem mit absol. Äthanol 60 mg schwach grün gefärbtes 52c (vergl. S. 146), Schmp. 310-320° (u. Zers.), erhalten wurden. Die Mutterlauge enthielt neben weiterem 52c auch das Ausgangsmaterial 47c.

⁺) Eine Absorptionsbande bei 645 nm (ϵ = 5700) dürfte einer geringen Gleichgewichtskonzentration von 47c zuzuschreiben sein.

4. Dimere der 1.2.4-Triazafulvene

a) Dimeres und Hydrate des oligomeren Triphenyl-1.2.4-triazafulvens

3.5.5.8.10.10-Hexaphenyl-ditriazolo[2.3-a:2'.3'-d]pyrazin 52a

3.27 g (10.0 mMol) 10a wurden in 10 ml absol. THF suspendiert und bei Raumtemperatur unter Rühren mit trockenem HCl-Gas gesättigt. Anschließend wurde alles Flüchtige i.Vak. abgezogen (Badtemperatur 60°) und der Rückstand mit 6.0 ml (93 mMol) Thionylchlorid 5 Stdn. rückfließend gekocht. Dann wurde wiederum i.Vak. eingedampft und der Rückstand mit 50 ml absol. Äther durchgerührt, unter Feuchtigkeitsausschluß abgesaugt und mit absol. Äther gründlich gewaschen. Beim Lösen in 100 ml absol. THF blieb ein farbloses Pulver zurück, das mit Pyridin aufgekocht, abgesaugt und gut mit Äthanol gewaschen wurde: 90 mg (3%), Schmp. 417-420° (u. Zers. u. teilw. Sublimation). 52a konnte wegen seiner Schwerlöslichkeit aus keinem der gebräuchlichen Lösungsmittel umkristallisiert werden. Zur Analyse einmal bei 380-400° / 11 Torr sublimiert: farblose Nadelchen, Schmp. 420°.

(RR-93a) 3.387 mg Substanz, 10.100 mg CO₂, 1.500 mg H₂O

2.868 mg Substanz, 0.355 ccm N₂ bei 26° u. 728 Torr

C₄₂H₃₀N₆ (618.8) Ber. C 81.53 H 4.89 N 13.58

Gef. C 81.38 H 4.96 N 13.53

IR-Spektrum (KBr): 1502, 1490/cm C=N

UV-Maxima⁺) (CH_3CN): 264 nm S (ϵ ca. 9000), 253 S (ca. 16000),
248 (ca. 17000)

(H_2SO_4): 478 nm (ϵ = 1400), 254 (42400)

Massenspektrum (70 eV, 215⁰):

m/e	618	617	541	310	309	308	178	165	115	77
rel.Int.	100	87	48	74	45	19	24	14	16	27

"Hydrat" des dimeren Triphenyl-1.2.4-triazafulvens 55

0.76 g (2.00 mMol) 43a (S.131) wurden in 25 ml absol. THF gelöst, unter Feuchtigkeitsschluß auf -70⁰ abgekühlt und unter Rühren 1.00 g (7.70 mMol) Hünigbase in 10 ml absol. THF zuge-
tropft. Die intensiv orangegelbe Lösung hellte sich ca. bei -20⁰ deutlich auf und war bei Raumtemperatur nur noch schwach gelbbraun. Dann wurde alles Flüchtige i.Vak. abgedampft, das zurückbleibende braune Öl in Benzol aufgenommen und mit Wasser durchgeschüttelt. Dabei fielen 80 mg (12%) 10a als farb-
loser Niederschlag, Schmp. 215-227⁰, aus. Eindampfen der Benzolphase i.Vak. ergab ein farbloses Öl, welches dünnschicht-
chromatographisch mindestens 7 Substanzen enthielt (%-Anteile aufgrund der Flächen abgeschätzt; vergl. auch S. 135):

⁺) Wegen der geringen Löslichkeit von 52a sind die ϵ -Werte nicht zuverlässig.

R_f - Wert	0.67	0.60	0.51	0.45	0.42	0.38	0.31
--------------	------	------	------	------	------	------	------

Anteil ca.	10%	40%	10%	15%	10%	20%	5%
------------	-----	-----	-----	-----	-----	-----	----

In dem Gemisch dürften die Substanzen mit $R_f = 0.38$ dem Diphenyl-[3-phenyl-1.2.4-triazolyl-(5)]-methan 9a und mit $R_f = 0.31$ dem Carbinol 10a entsprechen.

Beim Anreiben mit Äthanol kristallisierten 90 mg farblose Substanz, Schmp. 202-206° ($R_f = 0.60$); weitere 20 mg durch Einengen und erneutes Anreiben der Mutterlauge (Gesamtausbeute 17%). Zur Analyse zweimal aus absol. Benzol: farblose Prismen, Schmp. 207°.

(RR-87b) 4.578 mg Substanz, 13.278 mg CO₂, 2.270 mg H₂O
 2.887 mg Substanz, 0.359 ccm N₂ bei 24° u. 725 Torr

C₄₂H₃₂N₆O (636.8) Ber. C 79.22 H 5.07 N 13.20
 Gef. C 79.15 H 5.55 N 13.60

IR-Spektrum (KBr): 3600-2800/cm OH, NH (assoziiert)

UV-Maxima (H₂SO₄): 480 nm ($\epsilon = 3900$), 270 (48300)

Massenspektrum (70 eV, 195°):

m/e	311	310	309	165	116	115	91	88	77	58
rel.Int.	34	100	39	20	32	23	14	14	15	12

Versuch zur Dehydratisierung von Diphenyl-[3-phenyl-1.2.4-triazolyl-(5)]-carbinol 10a

0.66 g (2.0 mMol) 10a wurden in 10 ml Eisessig suspendiert, 1.0 ml (13.8 mMol) Thionylchlorid zugesetzt und 14 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Dann wurden 5.0 ml (62 mMol) Pyridin

durch den Kühler zugegeben und weitere 2 Stdn. gekocht. Nach Abdampfen alles Flüchtigen i.Vak. und Anreiben des farblosen, öligen Rückstandes mit Athanol wurden 0.42 g (68%) farblose Substanz, Schmp. 285-295° erhalten, die sich im Dünnschichtchromatogramm als einheitlich erwies ($R_f = 0.65$). Zur Analyse zweimal (verlustreich) aus absol. Benzol umkristallisiert und bei 160° / 1 Torr getrocknet: Schmp. 315° (u.Zers.).

(RR-87a) 3.532 mg Substanz, 10.421 mg CO₂, 1.480 mg H₂O

3.029 mg Substanz, 0.370 ccm N₂ bei 21° u. 721 Torr

C₈₄H₆₂N₁₂O (1255.5) Ber. C 80.36 H 4.98 N 13.39

Gef. C 80.52 H 4.69 N 13.45

IR-Spektrum (KBr): 3600-3300/cm OH, NH (assoziiert), 1482 C=N

UV-Maxima (H₂SO₄): 480 nm ($\epsilon = 10300$), 276 S (83500),

269 (85300), 235 S (36600)

Massenspektrum (70 eV, 260°):

m/e	618	617	541	310	309	106	105	79	78	77
rel.Int.	37	47	25	35	22	32	33	25	100	48

b) 5.5.10.10-Tetrakis-(4-methoxyphenyl)-3.8-diphenyl-
ditriazolol[2.3-a:2.3'-d]pyrazin 52b

Umsetzung von 10b mit Chlorwasserstoff und Thionylchlorid

3.87 g (10.0 mMol) 10b (S.115/116) wurden in 20 ml absol.

THF suspendiert und unter Rühren bei 0° trockener Chlorwas-

serstoff bis zur Sättigung eingeleitet. Die klare rote Lö-

sung wurde i.Vak. zur Trockene eingedampft und der Rückstand

mit 6.0 ml (83 mMol) SOCl₂ 5 Stdn. rückfließend gekocht.

Dann wurde alles Flüchtige i.Vak. (Badtemperatur 80°) abgezogen, der gelbbraune kristalline Rückstand mit absol Äther gewaschen und aus 10 ml Pyridin umkristallisiert: 2.10 g (57%) hellbraunes Kristallpulver, Schmp. 349-350° (u.Zers.). Wasserzusatz fällte aus der Mutterlauge ein tiefbraunes Öl, welches mit Eisessig behandelt wurde und weitere 0.50 g (13%) 52b lieferte. Zur Analyse zweimal aus Eisessig: farblose Nadelchen, Schmp. 350° (u.Zers.).

(RR-62) 3.356 mg Substanz, 9.178 mg CO₂, 1.520 mg H₂O

2.870 mg Substanz, 0.293 ccm N₂ bei 26° u. 726 Torr

C₄₆H₃₈N₆O₄ (738.8) Ber. C 74.78 H 5.18 N 11.38

Gef. C 74.64 H 5.07 N 11.13

IR-Spektrum (KBr): 1606/cm C=C (Aromat), 1510/cm C=N

UV-Maxima (CH₃CN): 281 nm (ε = 5200), 265 S (18400),

254 S (36500), 238 (61800)

(H₂SO₄): 567 (98100), 395 (24400)

PMR-Spektrum (Pyridin, 100°): O-CH₃ 6.36 τ (s)

(d₆-DMSO, 110°): 4x O-CH₃ 6.29 τ (s)

4x -C₆H₄- $\begin{matrix} 3.16 \tau \\ 2.91 \tau \end{matrix}$) A₂B₂-System,
J = 8.4 Hz

2x C₆H₅- $\begin{matrix} (m,p) \\ (o) \end{matrix}$ $\begin{matrix} 2.61 \tau (m) \\ 2.14 \tau (m) \end{matrix}$

Massenspektrum (70 eV, 210°):

m/e	737	736	631	383	370	369	368	240	238	223
rel.Int.	100	20	28	4	53	15	10	4	9	10

Umsetzung von 10b mit Perchlorsäure in Acetanhydrid

0.39 g (1.0 mMol) 10b wurden in 2.00 g (19.6 mMol) Acetanhydrid suspendiert und unter Rühren und Eiskühlung 165 mg (1.0 mMol) 61-proz. Perchlorsäure zugetropft. Die intensiv rotviolette Lösung wurde bei Raumtemperatur i.Vak. eingeeengt und im Exsiccator (über KOH und H_2SO_4) von letzten flüchtigen Bestandteilen befreit. Der dunkelviolett glänzende, kristalline Rückstand wurde unter Luftausschluß in 50 ml absol. THF aufgenommen, von ungelöstem schwarzem Teer abdekantiert und rasch (der intensiv violette Farbton hellte sich merklich auf) zu einer eisgekühlten Lösung von 0.39 g (3.0 mMol) Hünigbase in 10 ml absol. THF getropft. Die nunmehr schwach gelbe Lösung wurde i.Vak. eingedampft, der Rückstand in Essigester aufgenommen und mit Wasser durchgeschüttelt. Der dabei ausfallende Niederschlag und weitere, beim Verdunsten des Essigesters gewonnene, farblose Substanz erwies sich als 52b, Schmp. $345-350^\circ$, 0.11 g (30%). In der Mutterlauge konnte man dünnschichtchromatographisch 52b ($R_f = 0.68$) sowie 10b ($R_f = 0.35$) und noch sechs andere, nicht identifizierte Substanzen nachweisen.

Saure Hydrolyse von 52b

0.37 g (0.5 mMol) 52b wurden unter Eiskühlung in 6 ml konz. Schwefelsäure gelöst und die intensiv rotviolette Lösung langsam und unter kräftigem Durchmischen auf 50 g fein gestoßenes Eis getropft. Der schwach rosa gefärbte Niederschlag wurde abgesaugt und gründlich mit 2n $NaHCO_3$ -Lösung gewaschen: 0.36 g (92%), Schmp. $160-170^\circ$. Er wurde nach Um-

kristallisieren aus Butylacetat, Schmp. 201-204°, als 10b identifiziert.

c) 5.5.10.10-Tetrakis-(4-dimethylaminophenyl)-3.8-diphenyl-
ditriazolo[2.3-a:2'.3'-d]pyrazin 52c

Deprotonierung von 47c

0.50 g (1.0 mMol) 47c wurden unter Luftausschluß in 15 ml absol. THF suspendiert und unter intensivem Rühren 0.26 g (2.0 mMol) Hünigbase zugesetzt. Die grüne Lösung wurde sofort tiefblau und ungelöstes 47c ging in Lösung. Nach einigen Minuten begann die Abscheidung eines farblosen Niederschlags. Nach 12 Stdn. bei Raumtemperatur waren es 0.35 g (89%), farblose watteähnliche Substanz, Schmp. 367° (Zers., beginnende Verfärbung ab 300°). Nach dem Eindampfen der nur noch schwach blaugrünen Mutterlauge und Behandlung des Rückstandes mit heißem Benzol hinterblieben 0.22 g (96%) an Perchlorat der Hünigbase, während aus dem Benzolextrakt noch 40 mg (10%) an dimerem Fulven 52c erhalten wurden. Zur Analyse aus Pyridin und viel Dioxan: farblose, mikroskopische feine Nadeln, Zers.-P. 367°

(RR-79a) 3.780 mg Substanz, 10.533 mg CO₂, 2.160 mg H₂O

2.388 mg Substanz, 0.383 ccm N₂ bei 25° u. 723 Torr

C₅₀H₅₀N₁₀ (791.0) Ber. C 75.92 H 6.37 N 17.71

Gef. C 76.05 H 6.39 N 17.48

IR-Spektrum (KBr): 1608/cm C=C (Aromat), 1526/cm C=N

UV-Maxima (CH₃CN): 305 nm ϵ = 4800), 270 (32700), 251 (29500)

(Eisessig, 20°): 270 (44500), 250 (62000)

(Eisessig, kurz zum Sieden erhitzt):

645 (42200), 595 S (18200), 434 (8200),

308 S (13700), 279 S (30100), 251 (58500)

PMR-Spektrum (Pyridin, 100°): N-CH₃ 7.26 (s)

(d₆-DMSO, 130°): 8x N-CH₃ 7.14 (s)

4x -C₆H₄- $\begin{matrix} 3.39\tau \\ 2.97\tau \end{matrix}$ A₂B₂-System,
J = 9.6 Hz

2x C₆H₅- $\begin{pmatrix} m,p & 2.62\tau (m) \\ o & 2.10\tau (m) \end{pmatrix}$

Massenspektrum (70 eV, 265°):

m/e	805	791	777	670	397	396	395.5	395	264	248
rel.Int.	12	100	13	6	8	20	6	26	25	9

5. Cycloaddukte der 1.2.4-Triazafulvene

a) mit Dicyclohexylcarbodiimid

5-Cyclohexylimino-2.7.7-triphenyl-6-cyclohexyl-imidazolo
[3.4-b]triazol 57a

1.24 g (6.0 mMol) Dicyclohexylcarbodiimid und 0.98 g (3.0 mMol)

10a in 20 ml absol. Äthylenglycoldimethyläther wurden 60 Stdn.

rückfließend gekocht. Nach dem Abkühlen wurden 0.22 ml

(5.8 mMol) Ameisensäure zugesetzt und der daraufhin ausge-

fallene N,N'-Dicyclohexylharnstoff nach 14 Stdn. bei Raum-

temperatur abgetrennt: 1.15 g (85% bez. auf eingesetztes DCCI),

Schmp. 228-230°. Aus der Mutterlauge wurden nach Eindampfen

i.Vak. und Anreiben des öligen Rückstandes mit Benzol 0.50 g

(51%) farblose Substanz, Schmp. 189-193⁰, erhalten, die sich als 10a, verunreinigt mit wenig N.N'-Dicyclohexylharnstoff erwies. Erneutes Eindampfen der Mutterlauge i.Vak. und Anreiben des Rückstandes mit Äthanol bei 0⁰ lieferte ein farbloses Pulver, das aus Äthanol umkristallisiert wurde: 0.18 g (12%), Schmp. 173-175⁰. Zur Analyse noch zweimal aus Äthanol: farblose Prismen, Schmp. 176-177⁰.

(RR-91) 3.489 mg Substanz, 10.094 mg CO₂, 2.260 mg H₂O
 3.169 mg Substanz, 0.386 ccm N₂ bei 25⁰ u. 721 Torr

C₃₄H₃₇N₅ (515.7) Ber. C 79.19 H 7.23 N 13.58
 Gef. C 78.96 H 7.25 N 13.24

IR-Spektrum (KBr): 1690/cm C=N

UV-Maxima (CH₃CN): 284 nm (ε = 4700), 252 (26600),
 (H₂SO₄): 257 (30400)

PMR-Spektrum (d₆-DMSO):

2x C₆H₁₁- 9.18 - 7.95 τ (breites m)
 2x C₆H₅- 2.55 τ (m)
 C₆H₅- $\begin{pmatrix} m, p \\ o \end{pmatrix}$ $\begin{matrix} 2.55 \tau (m) \\ 1.93 \tau (m) \end{matrix}$

Massenspektrum (70 eV, 120⁰):

m/e	515	433	356	351	310	205	178	123	81	55
rel. Int.	100	50	25	29	27	21	27	20	16	18

5-Cyclohexylimino-6-cyclohexyl-7,7-bis-(4-methoxyphenyl)-
2-phenyl-imidazolo[3.4-b]triazol 57b

1.16 g (3.0 mMol) 10b wurden mit 1.36 g (6.6 mMol) Dicyclohexylcarbodiimid in 20 ml absol. THF unter Rühren 60 Stdn. rückfließend gekocht. Beim Abkühlen kristallisierten 1.05 g farblose Kuben, Schmp. 200-205°, die aus Dioxan umkristallisiert farblose Nadeln von N.N'-Dicyclohexylharnstoff, (Schmp. 230-232°) und ein farbloses Pulver, Schmp. 296-298° ergaben. Letzteres wurde nicht weiter untersucht, da es weder mit konz. H₂SO₄ eine Farbreaktion gab (vergl. S. 68), noch die charakteristischen CH-Wagging-Schwingungen von Aromaten im IR-Spektrum zu erkennen waren. Eindampfen der THF-Lösung i.Vak. lieferte einen gelben Honig, aus dem beim Behandeln mit Benzol 0.31 g (27%) 10b, Schmp. 190-200° erhalten wurden. Erneutes Eindampfen der Mutterlauge und geduldiges Anreiben mit Äthanol lieferte nach und nach 0.66 g (38%) farblose Substanz, Schmp. 158-162°. Zur Analyse dreimal aus Äthanol: farblose Prismen, Schmp. 197-198°

(RR-85) 4.533 mg Substanz, 12.486 mg CO₂, 2.800 mg H₂O

3.134 mg Substanz, 0.357 ccm N₂ bei 27° u. 724 Torr

C₃₆H₄₁N₅O₂ (575.8) Ber. C 75.10 H 7.18 N 12.16

Gef. C 75.17 H 6.91 N 12.35

IR-Spektrum (KBr): 1700/cm, C=N

UV-Maxima (CH₃CN): 285 nm S (ε = 6400), 260 S (25100),

239 (34500)

(H₃PO₄): 580 (12400), 370 (3600), 288 S (14500),

236 (37000)

(H₂SO₄): 625 (46800), 440 (7400), 385 S (6000),
325 S (5600), 290 S (19400), 253 (30000)

PMR-Spektrum (d₆-DMSO):

2x C₆H₁₁- 9.24 - 7.90τ (breites m)

2x -O-CH₃ 6.20τ (s)

2x -C₆H₄- $\begin{matrix} 2.93\tau \\ 2.70\tau \end{matrix}$) A₂B₂-System, J = 8.7 Hz

C₆H₅- $\begin{pmatrix} \text{m, p} \\ \text{o} \end{pmatrix}$ $\begin{matrix} 2.45\tau \\ 1.86\tau \end{matrix}$ $\begin{pmatrix} \text{m} \\ \text{m} \end{pmatrix}$

Massenspektrum (70 eV, 160°)

m/e	575	493	386	371	370	238	205	123	81	55
rel.Int.	100	63	39	24	33	22	33	40	22	24

Umsetzung von 10c mit Dicyclohexylcarbodiimid

0.83 g (2.0 mMol) 10c wurden mit 0.83 g (4.0 mMol) Dicyclohexylcarbodiimid in 25 ml absol. THF unter Feuchtigkeitsausschluß 48 Stdn. rückfließend gekocht. Die farblose Lösung hatte sich in dieser Zeit über rosa nach schwach grün verfärbt, dünnschichtchromatographisch war jedoch lediglich 10c nachweisbar. Nach Zusatz von 10 mg (0.02 mMol) 47c wurde nochmals 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Abtrennen von 10 mg N,N-Dicyclohexylharnstoff wurde die schmutzige grüne Lösung i. Vak. eingedampft und der Rückstand mit Benzol behandelt: 0.55 g (66%) schwach grün gefärbtes 10c, Zers.-P. 175-180°. Bei dem Versuch, durch Säulenchromatographie aus der Mutterlauge ein Addukt zu erhalten, färbte sich das Adsorbens offenbar wegen Zersetzung der adsorbierten Substanzen mäßig grün. Es konnten lediglich 90 mg N,N-Dicyclohexylharnstoff und 5 mg 52c eluiert werden.

Umsetzung von 47c bzw. 44c mit Dicyclohexylcarbodiimid
0.30 g (0.61 mMol) 47c wurden unter Feuchtigkeitsausschluß mit 0.13 g (0.64 mMol) Dicyclohexylcarbodiimid in 10 ml absol. THF 2 Stdn. rückfließend gekocht. Da dünnschichtchromatographisch keine Umsetzungsprodukte erkennbar waren, wurden 0.26 g (2.0 mMol) Hünigbase zugesetzt und die sofort tiefblaue Lösung weitere 2 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abtrennen von 0.13 g (43%) nicht umgesetztem 47c, Zers.-P. 170-175°, wurde die tiefblaue Lösung i.Vak. eingeeengt und das zurückbleibende dunkelgrüne Öl mit Benzol behandelt: 0.12 g (51%) schwach grünes 52c, aus Dioxan: Zers.-P. 365-370°.

b) mit Bis-(4-nitrophenyl)-carbodiimid

O-{Diphenyl-[3-phenyl-1.2.4-triazolyl-(5)]-methyl}-
N.N'-bis-(4-nitrophenyl)-isoharnstoff 56

0.39 g (1.0 mMol) 10a und 0.59 g (2.0 mMol) Bis-(4-nitrophenyl)-carbodiimid wurden unter Feuchtigkeitsausschluß in 10 ml absol. THF suspendiert und unter Rühren 2 Stdn. rückfließend gekocht. Aus der vorübergehend klaren Lösung schieden sich 0.25 g (41%) N.N'-Bis-(4-nitrophenyl)-harnstoff, Schmp. 300-303° ab. Die gelbe Lösung wurde i.Vak. zur Trockene gebracht und der Rückstand mit 10 ml absol. Benzol behandelt: 0.19 g gelbes Pulver, in welchem dünnschichtchromatographisch ca. 30% Ausgangsmaterial 10a ($R_f = 0.31$) und zu etwa gleichen Teilen gelbe Substanzen mit den R_f -Werten 0.54, 0.44, 0.18 und 0.10 sowie N.N'-Bis-(4-nitrophenyl)-harnstoff ($R_f = 0.00$) enthalten waren. Eindampfen der Benzolphase i.Vak. und Anrei-

ben des schaumigen Rückstandes mit wenig Benzol lieferte 0.38 g (62%) gelbe kristalline Substanz; Schmp. 124-130° (die Schmelze wurde erst bei 250-280° klar). Umlösen aus Benzol ergab gelbe Blättchen, die beim Absaugen undurchsichtig wurden. Zu langes und zu starkes Erwärmen beim Umkristallisieren führte zur Bildung von N.N'-Bis-(4-nitrophenyl)-harnstoff, der sich vor 56 als gelbes Pulver abschied. Zur Analyse nochmals aus Benzol: Zers.-P. 127-128°.

(RR-88) 4.227 mg Substanz, 10.373 mg CO₂, 1.580 mg H₂O
3.006 mg Substanz, 0.463 ccm N₂ bei 28° u. 705 Torr

C₃₄H₂₅N₇O₅ (611.6) Ber. C 66.77 H 4.12 N 16.03
Gef. C 66.97 H 4.18 N 16.20

IR-Spektrum (KBr): 3600-3000/cm NH (assoziiert),
1663/cm C=N

UV-Maxima (CH₃CN): 440 nm (ε = 2500), 322 (28300),
247 S (22700)

Massenspektrum (70 eV, 125°):

m/e	327	309	308	284	250	178	164	105	90	77	76
rel.Int.	91	100	21	98	54	25	20	46	47	43	21

Umsetzung des Isoharnstoffs 56 mit Bis-(4-nitrophenyl)-carbodiimid

160 mg (0.26 mMol) 56 wurden mit 90 mg (0.30 mMol) Bis-(4-nitrophenyl)-carbodiimid in 5 ml trockenem Chlorbenzol unter Rühren 10 Min. rückfließend gekocht. Nach dem Abkühlen wurden 90 mg (115%) N.N'-Bis-(4-nitrophenyl)-harnstoff,

Schmp. 300-303⁰ abgetrennt, die gelbe Lösung i.Vak. zur Trockene gebracht und der Rückstand in Benzol aufgenommen. Im Dünnschichtchromatogramm zeigte sich, daß nur noch Spuren 56 ($R_f = 0.54$), hauptsächlich eine gelbe Substanz mit $R_f = 0.65$ und wenig farblose Substanz mit $R_f = 0.67$ sowie weiterer N,N'-Bis-(4-nitrophenyl)-harnstoff ($R_f = 0.00$) enthalten waren. Bei der präparativen Schichtchromatographie des Gemisches lieferte die Entwicklung zwar gut abgegrenzte Zonen, jedoch erwies sich das Eluat (Äthanol) der Hauptzone wiederum als Gemisch, in welchem die oben aufgeführten Substanzen enthalten waren, aber der Anteil mit $R_f = 0.65$ deutlich verringert war. Als einzige Reinsubstanz konnte N,N'-Bis-(4-nitrophenyl)-harnstoff in geringer Menge isoliert werden.

Umsetzung von Triphenyl-1.2.4-triazafulven 44a
mit Bis-(4-nitrophenyl)-carbodiimid

Zu einer Lösung von 44a in 25 ml absol. THF, hergestellt bei -70⁰ aus 0.38 g (1.0 mMol) 43a und 0.52 g (4.0 mMol) Hünigbase, wie S.141 beschrieben, wurden 0.28 g (1.0 mMol) Bis-(4-nitrophenyl)-carbodiimid in 10 ml absol. THF zuge-
tropft. Nach Aufwärmen auf Raumtemperatur enthielt die gelbe Lösung das gleiche Substanzgemisch wie im vorhergehenden Versuch und wurde daher nicht weiter untersucht.

Umsetzung von 10b mit Bis-(4-nitrophenyl)-carbodiimid
0.39 g (1.0 mMol) 10b wurden in 10 ml absol. THF suspendiert, 0.57 g (2.0 mMol) Bis-(4-nitrophenyl)-carbodiimid zugesetzt

und unter Feuchtigkeitsausschluß 1 Stde. rückfließend gekocht. Beim Abkühlen schieden sich 0.33 g gelbe Substanz, Schmp. 180-280°, ab. Eindampfen der Mutterlauge i.Vak. und Aufnehmen des Rückstandes in Benzol lieferte weitere 30 mg dieser Substanz, welche sich im Dünnschichtchromatogramm als Gemisch von vorwiegend N.N'-Bis-(4-nitrophenyl)-harnstoff ($R_f = 0.00$) mit einer ebenfalls gelben Substanz, $R_f = 0.18$, erwies. Dieses Gemisch wurde nicht weiter untersucht, da mit konz. Schwefelsäure keine Farbreaktion (vergl.S.68) eintrat. Wie das Dünnschichtchromatogramm zeigte, war in der Benzolphase vorwiegend eine gelbe Substanz mit $R_f = 0.46$ (Farbreaktion mit konz. H_2SO_4 : blau) und geringe Mengen 10b ($R_f = 0.35$) sowie eine weitere gelbe Substanz mit $R_f = 0.62$ (mit konz. H_2SO_4 : violett) enthalten. Bei dem Versuch, dieses Gemisch durch präparative Schichtchromatographie zu trennen, lieferte zwar die Entwicklung gut abgegrenzte Zonen, jedoch wurde beim Eluieren erneut ein Gemisch erhalten, welches 10b, N.N'-Bis-(4-nitrophenyl)-harnstoff und nur noch wenig von der gesuchten Substanz erhielt.

Umsetzung von 10c mit Bis-(4-nitrophenyl)-carbodiimid

0.41 g (1.0 mMol) 10c wurden unter Feuchtigkeitsausschluß in 10 ml absol. THF suspendiert, 0.57 g (2.0 mMol) Bis-(4-nitrophenyl)-carbodiimid zugesetzt und unter Rühren 4 Stdn. rückfließend gekocht. Ein gelber Niederschlag, der nach dem Abkühlen abgesaugt und mit wenig THF gewaschen wurde, erwies sich als N.N'-Bis-(4-nitrophenyl)-harnstoff: 0.33 g (109%, bez. auf eingesetztes Carbinol 10c), Schmp. 290-300°. Die Mutterlauge wur-

de i. Vak. eingeengt und der gelbgrüne ölige Rückstand säulenchromatographiert. Die mit lindgrüner Farbe vorauslaufende Zone wurde als gelbe Lösung eluiert, i. Vak. eingedampft und in wenig absol. Benzol aufgenommen. Beim Zusatz von absol. Äthanol schieden sich 0.23 g (34%) gelbes Pulver aus. Zur Reinigung wurde 57c in wenig Benzol warm gelöst, tropfenweise absol. Äthanol zugesetzt, ca. 10 mg schwach gelbliches 52c abfiltriert, und weiter Äthanol bis zur vollständigen Ausfällung zugegeben. Zur Analyse nochmals umgefällt: gelbes Pulver, Zers.-P. 165-170°.

(RR-86a) 3.990 mg Substanz, 9.823 mg CO₂, 1.690 mg H₂O
2.542 mg Substanz, 0.441 ccm N₂ bei 27° u. 721 Torr

C₃₈H₃₃N₉O₄ (679.8) Ber. C 67.14 H 4.89 N 18.55
Gef. C 67.19 H 4.74 N 18.73

IR-Spektrum (KBr): 1689/cm C=N

UV-Maxima (CH₃CN): 350 nm S (ε = 13700), 310 S (21900),
273 (36900)

(CH₃COOH): 685 (46100), 445 (7400), 345 (25800),
313 (29900)

PMR-Spektrum (d₆-DMSO):

4x N-CH₃ 7.08τ (s)
2x (Me₂N)-C₆H₄- 3.18τ) A₂B₂-System,
2.70τ J = 9.0 Hz
2x -C₆H₄-NO₂ und C₆H₅- 2.84 - 2.28τ (m, 7 H)
2.18 - 1.62τ (m, 6 H)

Massenspektrum (70 eV, 170°)

m/e	195	284	259	254	208	192	264	90	76	63
rel. Intens.	100	9	10	10	7	13	8	14	15	

Beim Einengen der Eluate, die letzte Anteile des Adduktes 57c enthielten, erhielt man eine geringe Menge gelbes Öl, in welchem 57c ($R_f = 0.67$) und 52c ($R_f = 0.62$) nachweisbar waren. Anreiben des Öls mit Äthanol und Umkristallisieren des Niederschlages aus Dioxan ergab 70 mg (18%) Dimeres 52c, Schmp. 350-355° (u.Zers.).

c) Umsetzungen mit 1-Diäthylaminopropin

Diphenyl-[3-phenyl-1.2.4-triazolyl-(5)]-carbinol 10a und 1-Diäthylaminopropin

0.65 g (2.0 mMol) 10a wurden unter Luftausschluß durch Rückflußkochen in 20 ml absol. THF gelöst und zu der siedenden Lösung 0.44 g (4.0 mMol) 1-Diäthylaminopropin in 8 ml absol. THF im Verlauf von 1 Stde. durch den Kühler zugetropft. Nach weiteren 14 Stdn. Rückflußkochen wurde alles Flüchtige bei 60° / 1 Torr abgezogen. Das PMR-Spektrum des zurückbleibenden Honigs (d_6 -DMSO) wies auf einen Gehalt von mehr als 50 Mol-% Propionsäurediäthylamid: 9.02 τ , 3x t (9); 7.76 τ , q, J = 7.5 Hz (2); 6.75 τ , 2x q, J = 7.0 Hz (4); sowie möglicherweise auf ein Addukt mit Enaminstruktur hin: 9.21 τ , 2x t, J = ca. 7 Hz (ca. 6); 8.32 τ , d, J = 7.2 Hz (ca. 3); 7.31 τ , 2x q, J = ca. 7.4 Hz (4); 4.93 τ , q, J = 7.2 Hz (1); 2.65 τ , m, (ca. 15). Anreiben des Honigs mit Essigester lieferte 50 mg (8 %) 10a. Im Dünnschichtchromatogramm ließen sich danach noch 8 Substanzflecken unterscheiden (%-Anteile aufgrund der Fläche abgeschätzt), wobei 10a dem Fleck mit $R_f = 0.35$ zugeordnet werden kann.

R_F -Wert	0.76	0.72	0.62	0.56	0.46	0.35	0.18	0.14
Anteil	10%	40%	5%	10%	10%	15%	5%	2%

Eine Säulenchromatographie lieferte als Hauptfraktion 0.22 g eines farblosen Öls, welches noch aus drei Komponenten ($R_F = 0.72$, ca.60%; $R_F = 0.62$, ca.20% und $R_F = 0.46$, ca.20%) bestand, die sich aber auch nach einer zweiten Trennoperation lediglich in verändertem Mengenverhältnis vorfanden. Durch weiteres Eluieren konnten insgesamt 0.12 (26%) Ausgangsmaterial 10a, Schmp. 220-225° zurückgewonnen werden.

Bis-(4-methoxyphenyl)-[3-phenyl-1.2.4-triazolyl-(5)]-carbinol 10b und 1-Diäthylaminopropin

0.77 g (2.0 mMol) 10b wurden, wie für 10a beschrieben, mit 0.44 g (4.0 mMol) 1-Diäthylaminopropin umgesetzt. Die farblose Lösung färbte sich während des Zutropfens orangegelb, hellte sich aber wieder auf, nachdem ca. 20% des Inamins zugesetzt waren. Nach Beendigung des Rückflußkochens ließen sich in der Reaktionslösung dünnschichtchromatographisch 9 farblose Substanzen unterscheiden (%-Anteil aufgrund der Fläche geschätzt):

R_F -Wert	0.68	0.63	0.59	0.55	0.48	0.42	0.40	0.28	0.19
Anteil	5%	5%	10%	20%	10%	10%	15%	15%	10%

Bei der Substanz mit $R_F = 0.63$ dürfte es sich um das Dimere 52b und bei der mit $R_F = 0.28$ um das Ausgangscarbinol 10b handeln. Eine weitere Untersuchung des Gemisches wurde nicht vorgenommen, obwohl alle Substanzflecken mit konz. H_2SO_4 eine rot-

bis blauviolette Färbung annahmen, also den Chromophor von 47b enthielten.

Bis-(4-dimethylaminophenyl)-[3-phenyl-1.2.4-triazolyl-(5)]-carbinol 10c und 1-Diäthylaminopropin

0.41 g (1.0 mMol) 10c wurden unter Luftausschluß in 20 ml absol. Acetonitril suspendiert und 0.22 g (2.0 mMol) 1-Diäthylaminopropin in 4 ml THF zugesetzt. Nach 1 Stde. Rückflußkochen war alles 10c unter Rosafärbung in Lösung gegangen, gegen Ende der Reaktion trat ein schmutzig grüner Farbton auf. Dünnschichtchromatographisch ließen sich in der Lösung ca. 10% 10c ($R_f = 0.20$), ca. 10% Dimeres 52c ($R_f = 0.62$) und ca. 80% einer neuen Substanz ($R_f = 0.47$, färbt sich beim Trocknen dunkelgrün) unterscheiden. Nach Abziehen des Lösungsmittels i.Vak. und säulenchromatographischer Behandlung des braunen öligen Rückstandes wurden als erste Fraktion 10 mg 52c erhalten. Aus der zweiten Fraktion, welche auf der Säule grün und in Lösung gelb erschien, wurden 100 mg eines gelbgrünen Öls isoliert, aus dem durch Anreiben mit Äther weitere 20 mg 52c kristallisierten.

Dünnschichtchromatographisch lag hier das gleiche Substanzgemisch wie vor der Säulenchromatographie vor. Eine weitere Fraktion ergab 0.25 g grünbraunes Öl, in welchem sich durch Dünnschichtchromatographie ca. 15% 52c, ca. 20% 10c und eine neue mit gelber Farbe wandernde Substanz ($R_f = 0.35$), die offensichtlich erst in der Säule entstanden war, unterscheiden ließen. Weitere Untersuchungen wurden nicht vorgenommen.

III. Tetrazole

1. Synthese substituierter 5-Aminotetrazole

a) 5-(2.4-Dinitranilino)-tetrazol⁹⁵ 63c

10.3 g (100 mMol) 5-Aminotetrazol-Monohydrat wurden in 100 ml DMF mit 20.3 g (100 mMol) 2.4-Dinitrochlorbenzol und 11.1 g (110 mMol) Triäthylamin 4 Stdn. bei 60° gerührt. Dann wurde alles Flüchtige bei 60° / 0.1 Torr abgezogen, der Rückstand mit 200 ml 2n NaOH und Aktivkohle behandelt und filtriert. Ansäuern mit 200 ml 2n HCl ergab 5.02 g braunes Pulver, Schmp. 100-120° (Lit.⁹⁵: Zers.-P. 174°). Heißeextraktion des Pulvers mit Methylenchlorid und Ausschütteln der wäßrigen Mutterlauge mit Essigester lieferte jeweils braune Lösungen, die zusammen eingedampft wurden. Das resultierende braune Öl wurde an Al₂O₃ neutral (Woelm, Aktivitätsstufe I) mit Methylenchlorid chromatographiert. Die langsamst wandernde gelbe Zone wurde mit dem Adsorbens abgetrennt, mit 2n NaOH eluiert, mit 2n HCl angesäuert und der ausgefallene Niederschlag mit Äthanol ausgekocht. Verdunsten des Äthanol lieferte 10 mg (0.4%) oranges Pulver, Schmp. 305-310° (u.Zers.). Aus Wasser: hygroskopische orange Nadeln, die sich bei 309-310° explosionsartig zersetzen.

(RR-02) 4.200 mg Substanz, 5.197 mg CO₂, 0.860 mg H₂O

1.369 mg Substanz, 0.206 ccm N₂ bei 24° u. 731 Torr

C₇H₅N₇O₄ (251.2) Ber. C 33.47 H 2.00 N 39.06

Gef. C 33.77 H 2.29 N 16.64

IR-Spektrum (KBr): breite "Tetrazolbande" bei 3600-3200/cm
1602/cm C=C (Aromat)

UV-Maxima (H₂O): 393 nm S (ϵ = 13700), 360 (17400),
258 S (8400), 225 (12000)

Massenspektrum (70 eV, 280°!)+)

m/e	184	154	107	91	79	63	62	53	44	30
rel.Int.	13	5	3	5	2	5	3	4	100	22

b) Versuche zur Darstellung von 5-(4-dimethylaminophenyl)-aminotetrazol 63d

0.50 g (3.48 mMol) 4-Dimethylaminobenzonitril, gelöst in 50 ml trockenem Chloroform wurden mit 3 ml (6.96 mMol) einer 10-proz. Lösung von HN₃ in Chloroform¹¹⁹ versetzt, 0.98 g (10.0 mMol) konz. H₂SO₄ unter Rühren bei Raumtemperatur innerhalb von 10 Min. zutropft und anschließend 24 Stdn. rückfließend gekocht. Dann wurde die Chloroformphase abgetrennt, die Schwefelsäure auf Eis getropft und bei 0° mit gesättigter NaHCO₃-Lösung neutralisiert. Es schieden sich 0.39 g (48%) farblose Substanz ab, aus Äthanol umkristallisiert: Schmp. 202-203°, Lit.¹²⁰ 206°), welche durch IR-Spektrum und N-Analyse als 4-Dimethylaminobenzamid identifiziert wurde.

(RR-3) 1.762 mg Substanz, 0.274 ccm N₂ bei 26° u. 725 Torr
C₉H₁₂N₂O (164.2) Ber. N 17.06 Gef. N 16.93

8.10 g (50.0 mMol) 5-Anilinotetrazol⁹¹ 63a in 100 ml

Nitromethan wurden unter Rühren bei 0° nach und nach mit

+) Möglicherweise handelt es sich um das Spektrum eines Zersetzungsproduktes (keine Registrierung unterhalb m/e = 40).

6.94 g (52.0 mMol) Aluminiumchlorid versetzt und 4.80 g (60.4 mMol) Dimethylchloramin⁹⁶ innerhalb von 30 Min. zugetropft⁺⁾ . Anschließend wurde noch 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht, abgekühlt und auf Eis gegossen. Der ausgefallene Niederschlag (8.25 g) erwies sich als Gemisch von 63a mit 63e. Durch Umkristallisieren aus Eisessig und aus Nitrobenzol konnten 2.10 g (31%) 5-(2,4-Dichloranilino)-tetrazol 63e, Schmp. 240-241° isoliert werden. Zur Analyse nochmals aus Äthanol: Farblose Nadeln, Schmp. 240-241°.

(RR-15) 3.776 mg Substanz, 5.145 mg CO₂, 0.760 mg H₂O
1.642 mg Substanz, 0.455 ccm N₂ bei 25° u. 724 Torr

C₇H₅Cl₂N₅ (231.1) Ber. C 36.55 H 2.19 N 30.44
Gef. C 37.18 H 2.25 N 30.24

PMR-Spektrum (d₅-Pyridin):

2 arom.H AB-System 2.62τ , 1.37τ , J = 8.0 Hz

1 arom.H 1.55τ (s)

Amino-NH -0.35τ (breit)

Tetrazol-NH -6.50τ (breit)

c) 5-Bis-(1-cyclohexenyl)-aminotetrazol 63g

5.15 g (50.0 mMol) 5-Aminotetrazol-Monohydrat wurden mit 4.90 g (50.0 mMol) Cyclohexanon, 5.06 g (50.0 mMol) Triäthylamin und 50 ml Toluol unter Abscheidung des azeotrop abdestillierenden Reaktionswassers rückfließend gekocht,

⁺⁾ bearbeitet von cand.chem. E.R.FRANKE

bis kein Wasser mehr abgeschieden wurde (50 Stdn.). Anschließend wurde alles Flüchtige i.Vak. abdestilliert (Badtemperatur 140°) und der Rückstand aus Acetonitril umgelöst: 8.20 g (67%), Schmp. 225-230°. Die Substanz addiert rasch Brom (in Eisessig) und entfärbt wäßrige Permanganat-Lösung. Zur Analyse dreimal aus Methanol: farblose würfelige bis oktaedrische Kristalle, Schmp. 235-236°

(RR-2) 3.276 mg Substanz, 7.664 mg CO₂, 2.300 mg H₂O

1.449 mg Substanz, 0.379 ccm N₂ bei 24° u. 722 Torr

C₁₃H₁₉N₅ (245.3) Ber. C 63.64 H 7.81 N 28.55

Gef. C 63.84 H 7.85 N 28.56

IR-Spektrum (KBr): 3300-2800/cm NH (assoziiert),

1681/cm C=N, 1611/cm C=C

2. Abbauversuche

a) mit 5-Anilinotetrazol 63a

Abbau mit Brom

1.45 g (9.0 mMol) 63a wurden in 9.0 ml (18.0 mMol) 2n NaOH gelöst und unter intensivem Rühren mit 100 ml Toluol rückfließend gekocht, wobei das azeotrop abdestillierende Wasser abgeschieden wurde. Nach vollständiger Entwässerung und Abziehen des Toluols i.Vak. blieben 1.98 g (99% ber. für Dinatriumsalz von 63a mit 1 Mol Kristallwasser), farloses Pulver zurück.

0.41 g (2.0 mMol) des Dinatriumsalzes wurden in 50 ml absol. Chloroform suspendiert, unter Feuchtigkeitsausschluß auf -60° abgekühlt und unter intensivem Rühren 0.64 g (4.0 mMol) Brom in 50 ml Chloroform innerhalb von 1 Stde. zugetropft (N_2 -Entwicklung). Ohne Kühlung wurde noch weitere 10 Stdn. gerührt, dann filtriert und das Lösungsmittel i.Vak. abgezogen. Das zurückbleibende farblose Öl (0.26 g) wurde in 5 ml Chloroform aufgenommen und mit 0.28 g (3.0 mMol) Anilin 1 Stde. rückfließend gekocht. Nach Abdampfen des Lösungsmittels i.Vak. und Anreiben des Rückstandes mit Äther blieben 110 mg (15%) farblose Substanz, Schmp. $185-195^{\circ}$ zurück. Aus Wasser: Schmp. $215-216^{\circ}$, durch Vergleich des IR-Spektrums mit dem von N.N'.N"-Triphenylguanidinhydrochlorid¹⁰⁰ als N.N'.N"-Triphenylguanidinhydrobromid identifiziert. Lösen des Hydrobromids in Äthanol und Zusatz von 2n NaOH lieferte die freie Base, Schmp. $130-135^{\circ}$. Aus Äthanol umkristallisiert: Schmp. $135-138^{\circ}$, (Lit.¹⁰⁰ 144°)

Der chloroformunlösliche Anteil wurde mit Wasser gewaschen: 0.29 g (60%) farblores Pulver, Schmp. $220-230^{\circ}$. Dreimal aus 50-proz. Äthanol: farblose Nadeln, Schmp. $225-226^{\circ}$.

(RR-1) 3.802 mg Substanz, 4.839 mg CO_2 , 0.890 mg H_2O

1.933 mg Substanz, 0.515 ccm N_2 bei 24° u. 731 Torr

$C_7H_6BrN_5$ (240.1) Ber. C 35.02 H 2.52 N 29.19

Gef. C 34.73 H 2.62 N 29.45

Abbau mit Chlor

0.41 g (2.0 mMol) des obigen Dinatriumsalzes wurden in 50 ml trockenem Methylenchlorid suspendiert und unter Feuchtigkeitsausschluß und intensivem Rühren bei -70° 3.0 ml (4.0 mMol) einer 0.93-proz. Lösung von Chlor in Tetrachlorkohlenstoff innerhalb von 10 Min. zugetropft. Anschließend wurde noch 10 Stdn. ohne Kühlung gerührt, Ungelöstes abgetrennt und mit Methylenchlorid gewaschen. Während in den Methylenchlorid-Phasen keine Substanz enthalten war, lieferte Auskochen des Filtrerrückstandes mit Äthanol und Eindampfen i.Vak. 0.34 g farblose Substanz, Schmp. $225-230^{\circ}$ (u.Zers.). Zur Analyse dreimal aus Äthanol: Schmp. $240-241^{\circ}$.

(RR-1b) 4.050 mg Substanz, 5.548 mg CO_2 , 0.950 mg H_2O

1.910 mg Substanz, 0.535 ccm N_2 bei 27° u. 732 Torr

Für ein Gemisch aus 90% 5-(2.4-Dichloranilino)-tetrazol

$\text{C}_7\text{H}_5\text{Cl}_2\text{N}_5$ (231.1) mit 10% 5-(4-Chloranilino)-tetrazol

$\text{C}_7\text{H}_5\text{ClN}_5$ (195.6) berechnet:

Ber. C 37.10 H 2.27 N 30.91

Gef. C 37.38 H 2.62 N 30.70

Auch das IR-Spektrum der Substanz deutete auf eine Verunreinigung des 5-(2.4-Dichloranilino)-tetrazols (S.161) mit möglicherweise 5-(4-Chloranilino)-tetrazol (Lit.¹⁰¹, Schmp. 225°) hin.

Abbau mit Chloramin-T

0.32 g (2.0 mMol) 63a wurden in 20 ml 0.1 n NaOH gelöst, zum Sieden erhitzt und unter gleichzeitiger Wasserdampfdestillation 0.57 g (2.0 mMol) Chloramin-T in 20 ml H₂O zugetropft (Reaktionsdauer 2 Stdn.). Das Destillat wurde gründlich mit Äther ausgeschüttelt, die Ätherphasen eingedampft und der ölige Rückstand mit Äthanol angerieben: 10 mg (2%) farblose Substanz, als Pentachlorphenol (Schmp. 191°) identifiziert. Aus der wäßrigen Phase konnten nach Eindampfen zur Trockene, Herauslösen des 4-Toluolsulfonamids mit Äther und Auskochen des NaCl mit Äthanol 70 mg (22%) 63a zurückgewonnen werden.

Abbau mit aktivem Bleidioxyd

0.64 g (4.0 mMol) 63a wurden mit 9.57 g (40.0 mMol) aktivem PbO₂¹⁰² 5 Stdn. der Wasserdampfdestillation unterworfen. Aus den Ätherextrakten des Destillates hinterblieb ein braunes Öl, das durch sein IR-Spektrum¹²¹ als Phenylisonitril identifiziert wurde. Zur Bestimmung der Ausbeute wurde eine Lösung von Chlor in Tetrachlorkohlenstoff zugesetzt, bis der penetrante Isonitrilgeruch verschwunden war, und das entstandene Phenylisocyaniddichlorid mit 0.56 g (8.0 mMol) Anilin in N.N'.N"-Triphenylguanidin übergeführt, wie auf S.163 beschrieben: 0.32 g (37%), Schmp. 135-138° (Äthanol).

b) Abbauversuche mit 5-(4-Toluolsulfonyl)-aminotetrazol⁹² 63b

Dikaliumsalz von 63b

4.79g (20.0 mMol) 63b wurden mit 2.24 g (40.0 mMol) KOH, 7 ml Wasser und 50 ml Benzol unter Wasserabscheidung 2.5 Stdn. rückfließend gekocht. Nach Abdestillieren des Benzols wurde der farblose Rückstand fein gepulvert und bei 60° / 1 Torr über P₂O₅ getrocknet: 6.19 g (98%).

Abbau mit Chlor bei 20° +)

3.10 g (9.8 mMol) des obigen Dikaliumsalzes wurden in 12 ml trockenem Tetrachlorkohlenstoff unter intensivem Rühren suspendiert und bei Raumtemperatur 3 Stdn. lang Chlor eingeleitet (ca. 10 ml/Min.). Dann wurde noch 24 Stdn. weiter gerührt, bis die N₂-Entwicklung beendet war. Ein rötlicher Niederschlag wurde abgesaugt, gründlich mit CCl₄ gewaschen und mit 5 ml Wasser behandelt: 1.29 g (42%) 63b, Schmp. 175-180° blieben ungelöst. Nach dem IR-Spektrum enthielt es möglicherweise Spuren von 4-Toluolsulfonylisonitril: 2140/cm (N≡C), vergl. 4-Nitrophenylisonitril¹²¹: 2128/cm. Aus der CCl₄-Lösung wurden 0.51 g (47% , bez. auf umgesetztes 63b) 4-Toluolsulfochlorid gewonnen, Schmp. 60-62° (CCl₄).

Abbau mit Chlor bei -25° +)

2.98g (9.45 mMol) Dikaliumsalz von 63b wurden in 50 ml trockenem Tetrachlorkohlenstoff suspendiert, auf -25° abgekühlt und unter intensivem Rühren mit Chlor gesättigt.

+) bearbeitet von cand.chem. G.RUB

Nach 2 Stdn. wurde überschüssiges Chlor bei -20° i.Vak. entfernt und die Suspension ohne Kühlung weitere 14 Stdn. gerührt. Aus dem rötlichen Niederschlag konnten nach Aufnehmen in Wasser und mehrfachem Ausschütteln mit Essigester 0.84 g (35%) 63b, Schmp. $193-196^{\circ}$ (aus H_2O), zurückgewonnen werden. Aus der CCl_4 -Lösung erhielt man nach Entfernen alles Flüchtigen i.Vak. 0.66 g gelbes Öl, das nach dem IR-Spektrum vorwiegend 4-Toluolsulfochlorid und vermutlich 4-Toluolsulfonylisocyanidchlorid¹⁰⁴ enthielt. Lösen des Öls in wenig Essigester und Ausfrieren bei -25° ergab 0.49 g (42% bez. auf umgesetztes 63b) 4-Toluolsulfochlorid, Schmp. $50-53^{\circ}$.

Abbau von 63b mit Chlor in 0.1 n NaOH

0.96 g (4.0 mmol) 63b wurden in 40 ml 0.1 n NaOH gelöst, auf -5° abgekühlt und unter Rühren langsam Chlor eingeleitet, bis kein Niederschlag mehr ausfiel (Reaktionsdauer 30 Min.). Beim Erwärmen auf 0° zersetzte sich der farblose Niederschlag unter Gasentwicklung. Nach 12 Stdn. bei Raumtemperatur wurden 0.50 g (52%) Ausgangsmaterial 63b, Schmp. $193-196^{\circ}$, abgetrennt und die wäßrige Lösung i.Vak. eingedampft: 0.47 g (51%) Natrium-4-toluolsulfonat-Dihydrat, durch IR-Spektrum und Elementaranalyse (enthielt Na und S, aber kein N) identifiziert.

3. 5-Azotetrazol-Verbindungen

a) Versuche mit 5.5'-Azotetrazol

Bariumsalz des 5.5'-Azotetrazols¹⁰⁶

6.00 g (2.00 mMol) Dinatrium-5.5'-azotetrazol-Pentahydrat wurden in 40 ml Wasser bei 80° gelöst und die ebenfalls 80° heiße Lösung von 4.89 g (2.00 mMol) BaCl₂·2H₂O in 10 ml Wasser zugesetzt. Nach dem Abkühlen wurde der Niederschlag abgesaugt und mit Äthanol und Äther gewaschen: 7.76 g (99%) gelbe Kuben von C₂N₁₀Ba·5H₂O¹⁰⁶.

Versuch zur Darstellung von 5.5'-Azotetrazol

0.38 g (0.97 mMol) des obigen Bariumsalzes, gelöst in 200 ml Wasser, wurden auf 0° abgekühlt und 9.7 ml 0.1 m H₂SO₄ zugesetzt. Nach 10 Min. wurde ausgefallenes BaSO₄ abgefrittet (G 4) und das gelbe Filtrat bei 30° Badtemperatur i.Vak. eingedampft. Als letzte Flüssigkeitsreste von einer geringen Menge gelber Kristalle (theor. 160 mg) entfernt waren, erfolgte noch im Vakuum eine Explosion, welche den starkwandigen Kolben zerschmetterte.

Abbau von 5.5'-Azotetrazol

1.90 g (4.85 mMol) des obigen Bariumsalzes wurden unter Erwärmen in 1 l Wasser gelöst, rasch auf 25° abgekühlt und 48.5 ml 0.1 m H₂SO₄ zugesetzt. Nach 30 Min. wurde das ausgefallene BaSO₄ abgefrittet (G 4) und das Filtrat unter Rühren auf 75° erwärmt, bis die N₂-Entwicklung nachließ und der gelbe Farbton fast völlig verschwunden war. Dann wurde i.Vak. zur Trockene eingedampft, der farblose Rück-

stand mit THF digeriert und der, nach Abdampfen des THF i.Vak. zurückbleibende, gelbliche Kristallbrei durch Säulenchromatographie (Laufmittel: Äther) gereinigt: 160 mg (30%) farbloses 68, Schmp. 118-120° (u.Zers.). Zur Analyse zweimal aus Chloroform: farblose Prismen, Schmp. 122-123°.

(RR-11) 5.373 mg Substanz, 4.329 mg CO₂, 0.920 mg H₂O
1.090 mg Substanz, 0.776 ccm N₂ bei 28° u. 719 Torr

C₂H₂N₆ (110.1) Ber. C 21.82 H 1.83 N 76.35
Gef. C 21.99 H 1.92 N 76.38

IR-Spektrum (KBr): 3300-2600/cm NH (assoziiert),
2145/cm N≡C:

Der THF-unlösliche Anteil des obigen Rückstandes wurde zweimal aus Äthanol umkristallisiert: 150 mg (24%) 71, farblose Nadeln, Schmp. 184-185°.

(RR-12) 4.958 mg Substanz, 3.450 mg CO₂, 1.470 mg H₂O
1.249 mg Substanz, 0.756 ccm N₂ bei 27° u. 720 Torr

C₂H₄N₆O (128.1) Ber. C 18.75 H 3.15 N 65.61
Gef. C 18.99 H 3.32 N 65.25

IR-Spektrum (KBr): 3500-2300/cm NH (assoziiert)
1685/cm C=O

b) Versuch der Kupplung von Triphenylphosphin mit
Tetrazol-5-diazoniumchlorid

1.03 g (10.0 mMol) 5-Aminotetrazol-Monohydrat wurden in 100 ml Wasser und 3 ml (ca. 36 mMol) konz. HCl gelöst und

bei 0° im Verlauf von 2 Stdn. mit 0.70 g (10.1 mMol) NaNO_2 in 30 ml Wasser diazotiert⁹⁰. Dann wurde die Lösung von 2.62 g (10.0 mMol) Triphenylphosphin in 50 ml Methylenchlorid unter intensivem Rühren zugesetzt und weiter bei 0° gerührt, bis die Gasentwicklung beendet war (Reaktionsdauer 12 Stdn.). Die organische Phase wurde abgetrennt, mit Na_2CO_3 -Lösung und Wasser gewaschen und i.Vak. eingedampft. Anreiben des öligen Rückstandes mit Isopropanol lieferte 2.45 g (88%) Triphenylphosphinoxid, Schmp. 149-152°. Die wäßrige Phase wurde mit Na_2CO_3 neutralisiert und mit Methylenchlorid ausgeschüttelt. Nach Abziehen des Methylenchlorids blieben Spuren eines farblosen Öls zurück, das in Isopropanol aufgenommen wurde und bei Ätherzusatz 10 mg farblose Substanz, Zers.-P. 195-197°, ausschied, welche möglicherweise das gesuchte Triphenylphosphonium-azo-5-tetrazolat war. Zur Analyse nochmals mit Isopropanol/Äther umgefällt. Zers.-P. 195°.

(RR-5) 1.769 mg Substanz, 0.392 ccm N_2 bei 27° u. 725 Torr
 $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{N}_5\text{P}$ (358.4) Ber. N 23.45 Gef. N 24.05

Die wäßrige Phase wurde anschließend mit 2n HCl auf pH = 2 gebracht und nach Zusatz von 2.12 g (20.0 mMol) Benzaldehyd 12 Stdn. intensiv gerührt. Ein breiiger Niederschlag entstand, der durch Dekantieren abgetrennt und mit Äthanol behandelt 1.83 g (88% bez. auf eingesetztes 5-Aminotetrazol) gelbe Substanz ergab, welche nach Umlösen aus Äthanol als Benzalazin, Schmp. 91 - 92°, identifiziert wurde.

c) Thermolyseversuche mit 4-Dimethylaminobenzol-azo-
5-tetrazol 72

72, nach Literaturangaben⁹⁰ dargestellt, kristallisierte aus Äthanol bei raschem Abkühlen in orangeroten Blättchen, bei langsamem Abkühlen oder bei längerem Kontakt der orangeroten Blättchen mit der Mutterlauge entstanden tiefrote Prismen. Das Schmelzverhalten beider Modifikationen war gleich: ab 145° deutliche Farbaufhellung, bei 150° beginnend Gasentwicklung unter Dunkelfärbung, und Verpufung bei 151° (Lit.⁹⁰ 150 bzw. 155°).

(RR-13) 5.415 mg Substanz, 9.939 mg CO₂, 2.520 mg H₂O
1.179 mg Substanz, 0.495 ccm N₂ bei 27° u. 721 Torr

C₉H₁₁N₇ (217.2) Ber. C 49.76 H 5.10 N 45.14

Gef. C 50.09 H 5.21 N 45.32

IR-Spektrum (KBr): 3200-2500/cm NH (assoziiert),
1605/cm N=N

UV-Maxima (0.1 n HCl): 440 nm (ε = 18400), 314 (3800),
295 (5100)

(0.1 n NaOH): 460 (26800), 419 S (19400),
275 (8600), (identisches Spektrum
in Wasser)

Die Thermolyse erfolgte in Reagenzglasversuchen:

- a) in Substanz : 1 Stde. bei 145°
- b) in Eisessig : 30 Min. rückfließend Kochen
- c) in Chlorbenzol : 10 Min. rückfließend Kochen
- d) in DMF : 10 Min. bei 140°

Die Reaktionsprodukte erwiesen sich im Dünnschichtchromatogramm als Gemische mit mindestens 8 Bestandteilen in wechselnden Mengenverhältnissen, wobei farbige Substanzen, violett, gelb und rot, überwogen.

L i t e r a t u r v e r z e i c h n i s

- 1) J.Thiele, Ber. dtsh. chem. Ges. 33, 666 (1900)
- 2) J.H.Day, Chem. Rev. 53, 167 (1953)
- 3) K.Hafner, K.H.Häfner, C.König, M.Kreuder, G.Ploss, G.Schulz, E.Sturm und K.H.Vöpel, Angew. Chem. 75, 35 (1963) und Angew. Chem. Int. Ed. 2, 123 (1963)
- 4) E.D.Bergmann, Chem. Rev. 68, 41 (1968)
- 5) G.Kresze und H.Goetz, Chem. Ber. 90, 2161 (1957)
- 6) H.Meerwein, W.Florian, N.Schön und G.Stopp, Liebigs Ann. Chem. 641, 1 (1961)
- 7) K.Hafner, Angew. Chem. 74, 499 (1962)
- 8) K.Hartke, Tetrahedron Letters (London) 1964, 2737
- 9) R.Gompper und E.Kutter, Chem. Ber. 98, 2825 (1965)
- 10) M.L.Heffernan und A.J.Jones, Aust. J. Chem. 19, 1813 (1966)
- 11) A.P.Downing, W.D.Ollis und I.O.Sutherland J. Chem. Soc. (London) B 1969, 111
- 12) H.A. Staab, W.Rohr und R.Swoboda, Chem. Ber. 101, 3491 (1968)
- 13) H.A.Staab und W.Rohr, Angew. Chem. 77, 1077 (1965)
- 14) H.Behringer und U.Türck, Chem. Ber. 99, 1815 (1966)
- 15) U.Türck, Dissertation Universität München 1966
- 16) H.J.M.Hill, J. Org. Chem. 32, 3214 (1967)
- 17) R.Gompper und R.Weiß, Angew. Chem. 80, 277 (1968)
- 18) R.Weiß, Dissertation Universität München 1968
- 19) H.Behringer und M.Matner, Tetrahedron Letters (London) 1966, 1663
- 20) M.Matner, Dissertation Universität München 1965

- 21) E.M.Burgess und J.P.Sanchez, J. Org. Chem. 38, 176 (1975)
- 22) H.Aspelund, Acta Acad. Aboensis Math. Physica 5, Nr. 1, 1.
Zit. nach C. 1929 I, 2414
- 23) R.Stollé und K. Thomä, J. prakt. Chem. 73, 288 (1906)
- 24) J.Goerdeler und H.Horstmann, Chem. Ber. 93, 663 (1960)
- 25) J.Goerdeler und K.Stadelbauer, Chem. Ber. 98, 1556 (1965)
- 26) L.J.Bellamy, The Infrared Spectra of Complex Molecules
2. ed. London 1958
- 27) W.Walter u. U.Sewekow, Liebigs Ann. Chem. 761, 104 (1972)
- 28) N.Kharash, Organic Sulfur Compounds Vol. 1
Pergamon Press 1961

P.A.Tice und D.W.Powell, Spectrochim. Acta 21, 835 (1965)

M.P.Mertes, "Hydrogen Bonding by Sulfur Functions" in
Mechanisms of Reactions of Sulfur Compounds Vol. 2 (1968)
Intersc. Publishers, Santa Monica Calif.
- 29) J.Sandström, Acta Chem. Scand. 16, 1616 (1962)
- 30) R.L.Middaugh und R.S.Drago, J.Amer. Chem. Soc. 85,
2575 (1963)
- 31) E.Hoggarth, J. Chem. Soc. (London) 1949, 1160, 1163
- 32) G.J.Durant und S.Kline, J. Chem. Soc. (London) C. 1967, 92
- 33) R.L.Hinman und D.Fulton, J. Amer. Chem. Soc. 80, 1895 (1958)
- 34) A.L.Green, Biochem. J. 84, 217 (1962)
- 35) K.A.Jensen, H.R.Baccaro, O.Buchardt, G.E.Olsen,
Ch.Pedersen und J.Toft, Acta Chem. Scand. 15, 1109 (1961)
- 36) M.O.Loizinskii und P.S.Pelkis, Russ. Chem. Rev. 37,
363 (1968)
- 37) J.S.Aggarwal, N.L.Darbari und J.N.Rây,
J. Chem. Soc. (London) 1929, 1941
- 38) H.G.O.Becker, G.Görmar, H.Haufe und H.J.Timpe
J. prakt. Chem. [4] 314, 101 (1972)
- 39) G.Günther, NMR-Spektroskopie G.Thieme Verlag, 1973
- 40) R.H.Wiley, K.F.Hussung und J.Moffat, J. Org. Chem. 21,
190 (1956)

- 41) B.Forsgren und J.Sandström, Acta Chem. Scand. 14, 789 (1960)
- 42) M.Schindler, Dissertation TH für Chemie Leuna-Merseburg, 1969
- 43) T.Okamoto, M.Hirobe und E.Yabek,
Chem. Pharm. Bull. (Tokyo) 14, 523 (1966)
Zitiert nach C.A. 65, 8897 c
- 44) A.Lüttringhaus und H.W.Dirksen, Angew. Chemie 75,
1059 (1963)
- 45) L.A.Lee und J.W.Wheeler, J. Org. Chem. 37, 348 (1972)
- 46) W.Walter und R.F.Becker, Liebigs Ann. Chem. 727, 71 (1969)
- 47) R.C.Neumann jr. und L.B.Young, J. phys. Chem. 69,
1777 (1965)
- 48) W.Walter und G.Maerten, Liebigs Ann. Chem. 712, 58 (1968)
- 49) W.Walter, E.Schaumann und H.Paulsen, Ann. Chem. 727,
61 (1969)
- 50) W.Walter und E.Schaumann, Chem. Ber. 104, 3361 (1971)
- 51) A.Ray und D.N. Sathyanarayana
Bull. Soc. Chem. Jap. 45, 2712 (1972)
- 52) H.Eilingsfeld, M.Seefelder und H.Weidinger
Angew. Chem. 72, 836 (1960)
- 53) H.A.Staab, Liebigs Ann. Chem 609, 75 (1957)
- 54) M.S.Newmann und N.C.Deno, J. Amer. Chem. Soc, 73, 3651 (1951)
- 55) F.Feichtmayr und J.Schlag, Ber. Bunsenges. phys. Chem. 68,
95 (1964)
- 56) UV-Atlas organischer Verbindungen Vol.II, Verlag Chemie 1966
- 57) E.R.Watson und D.B.Meek, J. Chem. Soc. (London) 1915, 1577
- 58) N.C.Deno, J.J.Jaruzelski und A.Schriesheim
J. Amer. Chem. Soc. 77, 3044 (1955)
- 59) N.C.Deno, J.J.Jaruzelski und A.Schriesheim
J. Org. Chem. 19, 155 (1954)
- 60) H.A.Staab, Einführung in die theoretische organische Chemie,
Dritte ergänzte Auflage, Verlag Chemie 1962

- 61) C.C.Barker, M.H.Bride, G.Hallas u. A.Stamp,
J. Chem. Soc. (London) 1961, 1285
- 61a) H.Kuhn, Helv. chim. Acta 34, 2371 (1951)
- 62) Ch. Reichardt, Angew. Chem. 77, 30 (1965)
- 63) W.R.Orndorff, R.C.Gibbs, S. A. McNulty und V.Shapiro,
J. Amer. Chem. Soc. 49, 1545 (1927)
- 64) P.Ramart-Lucas, Bull. Soc. Chim. France [5] 8, 865 (1941)
- 65) A.Hantzsch, Ber. dtsh. chem. Ges. 52, 509 (1919)
- 66) Th.Förster, Z.Elektrochem. 45, 548 (1939)
- 67) L.C.Anderson, J. Amer. Chem. Soc. 51, 1889 (1929)
- 68) N.C.Baird und M.J.S.Dewar, Theroret. Chim. Acta 9, 1 (1967)
- 69) D.H.Lo und M.A.Whitehead, Tetrahedron 25, 2615 (1969)
- 70) M.R.Atkinson und J.B.Polya, J.Chem. Soc. 1954, 3319
- 71) L.E.Orgel, T.L.Cottrell, W.Dick und L.E.Sutton
Trans. Faraday Soc. 47, 113 (1951)
- 72) E.A.Fehnel und M.Carmack, J. Amer. Chem. Soc. 71,
2932 (1949)
- 73) H.B.Klevens und J.R.Platt, J. Amer. Chem. Soc. 71,
1714 (1949)
- 74) K.T.Potts, R.Armbruster und E.Houghton, J. Heterocycl. Chem.
8, 773 (1971)
- 75) P.R.Briggs, W.L.Parker und T.W.Shannon,
Chem. Commun. 1968, 727
- 76) J.Seibl, Massenspektrometrie, Akad. Verlagsgesellschaft
Frankfurt a. Main 1970
- 77) H.G.Khorana, Chem. Revs. 53, 145 (1953)
- 78) H.G.Viehe, R.Fuks und M.Reinstein, Angew.Chem. 76, 571 (1964)
- 79) R.Fuks, R.Buijle und H.G.Viehe, Angew. Chem. 78, 594 (1966)
- 80) F.Weygand, W.König, R.Buyle und H.G.Viehe, Chem. Ber.
98, 3632 (1965)
- 81) M.S.Newman und A.Kutner, J. Amer. Chem. Soc. 73, 4199 (1951)

- 82) M.S.Newman und A.O.M.Okorodudu, J. Amer. Chem. Soc.
90, 4189 (1968)
- 83) D.Y.Curtin und W.H.Richardson, J. Amer. Chem. Soc.
81, 4719 (1959)
- 84) C.R.Hauser und D.Lednicher, J.Org. Chem. 22, 1248 (1957)
- 85) J.C.Gilbert und J.R.Butler, J. Amer. Chem. Soc.
92, 7493 (1970)
- 86) M.S.Newman und T.B.Patrick, J. Amer. Chem. Soc.
91, 6461 (1969)
- 87) A.A.Bothner-By, J. Amer. Chem. Soc. 77, 3293 (1955)
- 88) G.Köbrich, Angew. Chem. 77, 75 (1965)
- 89) I.Ugi, U.Fetzer, U.Eholzer, H.Knupfer und K.Offermann
in Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie
Bd. IV, 37 Verlag Chemie 1966
- 90) J.Thiele, Liebigs Ann. Chem. 270, 1 (1892)
- 91) W.G.Finnegan, R.A.Henry und E.Lieber,
J. Org. Chem. 18, 779 (1953)
- 92) K.A.Jensen und C.Pedersen, Acta Chem. Scand 15, 998 (1961)
- 93) J.v.Braun und W.Keller, Ber. dtsh. chem. Ges. 65, 1677 (1932)
- 94) R.Dahlbohm und T.E.Ekstrand, Svensk Kem. Tidskr. 55, 122 (1923)
zitiert nach C. 1943 II, 1188
- 95) R.Stollé und O.Roser, J. prakt. Chem. [2] 139, 63 (1933)
- 96) K.Kompa, Dissertation Universität München 1965
- 97) R.A.Henry, W.G.Finnegan und E.Lieber, J. Amer. Chem Soc.
77, 2264 (1955)
- 98) R.A.Henry und W.G.Finnegan, J. Amer. Chem. Soc. 76, 926 (1954)
- 99) L.Birkofer, Ber. dtsh. chem. Ges. 75, 429 (1942)
- 100) A.Hantzsch und L.Mai, Ber. dtsh. chem. Ges. 28, 982 (1895)
- 101) R.A.Henry, W.G.Finnegan und E.Lieber, J. Amer. Chem Soc.
76, 88 (1954)

- 102) R.Kuhn und I.Hammer, Chem. Ber. 83, 413 (1950)
- 103) I.Ugi und R.Meyr, Chem. Ber. 93, 239 (1960)
- 104) R.Neidlein und W.Haussmann, Tetrahedron Letters (London) 1965, 1753
- 105) E.Kühle, B.Anders und G.Zumach in Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie Bd. VI, 119, Verlag Chemie 1970
- 106) J.Thiele, Liebigs Ann. Chem. 303, 57 (1898)
- 107) F.L.Scott und D.A.Cronin, Chem. and Ind. 1964, 1757
- 108) P.B.Shevlin, J. Amer. Chem. Soc. 94, 1379 (1972)
- 109) J.F.Coetzee, Pure Appl. Chem. 13, 429 (1966)
- 110) O R G A N I K U M, Organisch-Chemisches Grundpraktikum, 6. Auflage VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1967
- 111) H.Staudinger und N.Kon, Liebigs Ann. Chem. 384, 97 (1911)
- 112) Houben-Weyl, Methoden der Organ. Chemie, Bd.I/2, 332 Georg Thieme Verlag Stuttgart 1959
- 113) R.Stollé, J. prakt. Chem. [2] 66, 332 (1902)
- 114) A.Pinner, Ber. dtsh. chem. Ges. 26, 2132 (1893)
- 115) R.Stollé, J. prakt. Chem. [2] 69, 158 (1904)
- 116) B.Holmberg, Arkiv Kemi. Mineral. Geol. 24 A Nr.3, 17 (1947) zitiert nach C.A. 45, 581 e (1951)
- 117) H.Gilman und A.H.Haubein, J. Amer. Chem. Soc. 66, 1515 (1944)
- 118) H.Weingarten und W.A.White, J. Amer. Chem. Soc. 88, 2885 (1966)
- 119) J.v.Braun, Liebigs Ann. Chem. 490, 125 (1931)
- 120) DRP 77329, Friedländers Fortschritte der Teerfarbenfabrikation 4, 173 (1894)
- 121) DMS-Kartei Nr. 6358
- 122) DMS-Kartei Nr. 6359

L e b e n s l a u f

Am 29. Januar 1942 wurde ich als Sohn des Dipl.-Ing. Hermann Ramert und seiner Ehefrau Margaretha, geb. Krauß, in Berlin-Lichtenfelde geboren.

Nach zweijährigem Besuch der Volksschule in Urfersheim/Mittelfranken und vierjährigem Besuch der 5. Grundschule zu Berlin-Tempelhof trat ich 1953 in die Askanische Schule, 2. Oberschule wissenschaftlichen Zweiges in Berlin-Tempelhof über, die ich bis 1954 besuchte. Anschließend wechselte ich auf die Luitpold-Oberrealschule zu München über, die ich 1960 mit dem Reifezeugnis verließ.

Im Wintersemester 1960/61 begann ich das Studium der Chemie an der Ludwig-Maximilians-Universität in München. Dort legte ich im Juni 1963 die Diplom-Vorprüfung und im November 1966 den mündlichen Teil des Diplomchemiker-Hauptexamens ab. Seit Dezember 1966 arbeitete ich unter Anleitung von Herrn Professor Dr. H. Behringer an meiner Diplom- und Doktorarbeit.

Vom Januar 1968 bis August 1968 war ich als wissenschaftliche Hilfskraft beschäftigt. Seit September 1968 verwaltete ich die Stelle eines wissenschaftlichen Assistenten.

